

Université de Montréal

**Étude de la coalescence de nanogouttelettes par dynamique moléculaire**

par  
Jean-Christophe Pothier

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

octobre, 2011

© Jean-Christophe Pothier, 2011.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude de la coalescence de nanogouttelettes par dynamique moléculaire**

présenté par:

Jean-Christophe Pothier

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Laurent J. Lewis,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	membre du jury

Mémoire accepté le: 11 octobre 2011

## RÉSUMÉ

Ce travail est consacré à l'étude de la coalescence de gouttelettes liquides à l'échelle du nanomètre. Nous nous sommes intéressés principalement à l'évolution du changement topologique des gouttelettes à partir de la rupture des surfaces au moment du contact initial jusqu'à la coalescence complète. Nous utilisons la dynamique moléculaire afin de simuler plusieurs types de gouttelettes soit en utilisant le potentiel empirique de type Stillinger-Weber pour des gouttelettes de silicium (*l*-Si) en 3 dimensions et le modèle *Embedded Atom Method* pour des gouttelettes de cuivre liquide (*l*-Cu) en 2d, quasi-2d (disques) et 3 dimensions.

Qualitativement, toutes les simulations démontrent une coalescence similaire indépendamment de la dimension de calcul (2d à 3d), de la taille et de la température initiale des gouttelettes. La coalescence évolue par une déformation rapide des surfaces sans mixage important entre les atomes des deux gouttelettes initiales.

De plus, nous étudions l'évolution du col de coalescence formé lors du contact initial entre les gouttelettes et, pour les systèmes en 3d, nous observons une transition claire d'un régime visqueux vers un régime inertiel du rayon de ce col, tel que suggéré par des modèles théoriques.

Pour les gouttelettes de cuivre nous observons exactement le comportement des prédictions analytiques et confirmons que le premier régime suit un comportement visqueux sans aplatissement local des gouttelettes. La situation est différente pour les gouttelettes de *l*-Si où nous observons un effet plus grand, par rapport aux prédictions analytiques, du rayon et de la température initiale des gouttelettes sur l'évolution du col de coalescence. Nous suggérons que les paramètres décrivant l'évolution de la coalescence dépendent des propriétés des matériaux utilisés contrairement à la théorie universelle couramment utilisée.

**Mots clés:** Coalescence, col de coalescence, nano-gouttelettes liquide, dynamique moléculaire, régime inertiel de coalescence, régime visqueux de coalescence

## ABSTRACT

In this work we studied the coalescence of liquid nanodroplets and more specifically the topological deformation from their rupture at the initial contact to the full coalescence.

We used molecular dynamics to simulate various liquid droplets: 3 dimension liquid silicon (*l*-Si) droplets using the Stillinger-Weber potential as well as 2d, quasi-2d (discs) and 3d liquid copper (*l*-Cu) droplets using the Embedded Atom Model semi empirical potential. All simulations showed similar qualitative coalescence independently of initial size and temperature for 2d, quasi-2d and 3d systems: the topological deformation evolved quickly without any important mixing taking place between atoms from both droplets.

Furthermore, we studied the evolution of the radius of the liquid bridge formed between the droplets and demonstrated that it is possible to observe, using molecular dynamics, a transition from a viscous to inertial regime of this bridge, as suggested by analytical models.

Studying the *l*-Cu droplets, we observe exactly the analytical predicted behavior of the coalescence evolution and confirm that the initial regime follows a viscous driven mechanism without any local flattening of the droplets. The results are different with the *l*-Si droplets where we observe a greater effect, compared to analytical models, of the initial droplets radius and temperature on the bridge evolution. This suggests that the parameters describing the coalescence process are dependent of the properties of the materials used in the coalescence instead of the present universal accepted models.

**Keywords:** Coalescence, liquid bridge evolution, nanodroplets, molecular dynamics, inertial regime of coalescence, viscous regime of coalescence

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xiv</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Coalescence . . . . .	1
1.2 Historique . . . . .	2
1.3 Modèle de coalescence . . . . .	4
1.4 Motivations . . . . .	5
<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODE DE CALCUL ET SIMULATIONS</b> . . . . .	<b>6</b>
2.1 Dynamique moléculaire . . . . .	6
2.2 Préparation des échantillons . . . . .	6
2.3 Simulations . . . . .	7
<b>CHAPITRE 3 : MOLECULAR-DYNAMICS STUDY OF THE VISCOUS TO INERTIAL CROSSOVER IN NANODROPLET COALES-</b>	

<b>CENCE . . . . .</b>	<b>12</b>
3.1 Introduction . . . . .	13
3.2 Theoretical considerations . . . . .	16
3.3 Computational details . . . . .	19
3.4 Results . . . . .	21
3.4.1 Power-law regimes . . . . .	21
3.4.2 Dependence on temperature and initial radius . . . . .	25
3.4.3 Crossover length . . . . .	31
3.5 Conclusion . . . . .	33
<b>CHAPITRE 4 : CONCLUSION . . . . .</b>	<b>35</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>38</b>

## LISTE DES TABLEAUX

3.I	Parameters characterizing the coalescence regimes — exponents of the power laws in the viscous ( $\alpha_{\text{viscous}}$ ) and inertial ( $\alpha_{\text{inertial}}$ ) regimes as well as the crossover lengths ( $l_c$ ) — for the $l$ -Cu droplets at the initial radii and temperatures indicated. The number in parenthesis is the “error bar” on the last digit due to the fit. . . . .	24
3.II	Same as Table 3.I for the $l$ -Si droplets. . . . .	24
3.III	Power-law exponents for the two regimes as well as measured and calculated crossover lengths for the coalescence of 2d $l$ -Cu droplets ; for $l_c$ , the measured value is obtained by fitting to the data while the calculated value is obtained by fitting to Eqs. 3.4 and 3.7. . . . .	26
3.IV	Coordination and binding energy for 2d and 3d $l$ -Cu at $T \sim 2000$ K . . . . .	26
3.V	Same as Table 3.I for the quasi-2d $l$ -Cu droplets. . . . .	26
3.VI	Numerical and experimental values of constant $c$ in Eq. 3.2 ; also indicated are the surface tension $\sigma$ and the viscosity $\eta$ , as well as the maximum size ratio $r/R_0$ investigated. Liquid types preceded by a * are experimental measurements. . . . .	29
3.VII	Numerical and experimental values of $c$ (cf. Table 3.VI) compared to fitted values $c_{\text{fit}} = 2/(\sigma^{0.13}\eta^{0.06})$ (see text). . . . .	31
I.I	Paramètres du potentiel EAM [48] . . . . .	xv
I.II	Paramètres du potentiel SW [51] . . . . .	xv

## LISTE DES FIGURES

1.1	(a) Image de l'évolution du pont de coalescence ; (b) aplatissement local des gouttelettes. Les détails de ces images seront repris dans la Section 3. . . . .	3
2.1	Évolution de la coalescence de deux gouttelettes <i>l</i> -Cu en 2d. Chaque atome est représenté par un point bleu ou rouge selon la gouttelette initiale dont il est issu. (a) Au début de la coalescence, (b) lorsque $r = R_o$ , (c) à coalescence complète. . . . .	8
2.2	Évolution de la coalescence de deux gouttelettes <i>l</i> -Cu en 3d. Chaque atome est représenté par un point bleu ou rouge selon la gouttelette initiale dont il est issu. Nous présentons ici une coupe au centre des gouttelettes. (a) Au début de la coalescence, (b) lorsque $r = R_o$ , (c) à coalescence complète. . . . .	9
2.3	Évolution de la coalescence de deux gouttelettes <i>l</i> -Si en 3d. Chaque atome est représenté par un point bleu ou rouge selon la gouttelette initiale dont il est issu. Nous présentons ici une coupe au centre des gouttelettes (a) Au début de la coalescence, (b) lorsque $r = R_o$ , (c) à coalescence complète. . . . .	10
3.1	(a) "Normal" coalescence, with $d = r^2/R_0$ , where $d$ is the distance between the two droplets at distance $r$ (= neck radius) from the horizontal symmetry axis ; (b) topological deformation in the initial linear bridge formation with $d = d_0$ , $d_0$ being the initial distance between the droplets. . . . .	15
3.2	Bridge radius as a function of time for 77-Å <i>l</i> -Si droplets at 2000 K. The decrease of the bridge radius at the end of the simulation is due to the rebound effect of full coalescence since both droplets have acquired speed towards each other : the final droplet will deform into an oval shape before reshaping into a round droplet. . .	22



3.3	Bridge radius as a function of time for different $l$ -Cu droplets, as indicated ; the 90-Å and 70-Å curves have been shifted down for clarity. The lines are the fitted power laws to each bridge evolution.	23
3.4	Bridge radius as a function of time for $l$ -Cu 2d droplets. For clarity the results have been shifted up and down (except those for 300-Å 1900 K droplets). See table 3.III for a complete list of results. . . .	25
3.5	Bridge radius as a function of time for the quasi-2d droplets. The 350-Å and 360-Å curves have been shifted down for clarity. . . .	27
3.6	(a) Bridge radius vs. time for the $l$ -Cu simulations. (b) Same data, “collapsed”, i.e., time rescaled by $\tau_i$ and radius rescaled by $R_0$ . . .	28
3.7	(a) Bridge radius vs. time for the $l$ -Si simulations. (b) Same data, “collapsed”, i.e., time rescaled by $\tau_i$ and radius rescaled by $R_0$ ; the slope of the black line is 0.91. (c) Same data, “maximally collapsed” — see text for details. . . . .	30
3.8	Crossover length as a function of initial droplet radius for the 3d $l$ -Cu and $l$ -Si models. . . . .	33
II.1	Fonction de distribution radiale $g(r)$ du $l$ -Cu en 2 et 3 dimension et du $l$ -Si pour des températures spécifiques. . . . .	xvi
II.2	Distribution des angles de liaison pour le $l$ -Si et le $l$ -Cu en 3d . . .	xvii
III.1	Calcul du rayon du col de coalescence lorsque $r < R_0$ . Les valeurs $a$ et $b$ sont les maximas en $y$ de nos gouttelettes et sont recalculées à chaque itération. . . . .	xviii
III.2	Exemple de surface avec des gouttelettes de $l$ -Cu à 1 ps et 60 ps après le début de la coalescence . . . . .	xix

III.3	Coalescence de nanogouttelettes de $l$ -Cu d'un rayon initial de 300 Å et température de 1700 K. Les atomes de la gouttelette de droite sont bleus et ceux de la gouttelette de gauche sont rouges, la différence de couleur au centre est simplement le mixage des deux gouttelettes. Nous sommes à $\tau = 1$ ns et $r = R_o$ . $a_m$ et $b_m$ sont fixes et représentent la moyenne des maximas $a$ et $b$ calculés à la Fig. III.1 . . . . .	xix
III.4	Plan de profondeur $p$ dans l'axe x-z. . . . .	xxi
III.5	(a) Vu latéral du plan de profondeur $p$ (b) Rotation du plan pour faire la statistique sur toutes les images en 3d. . . . .	xxi
III.6	Schéma du calcul d'angle de rotation pour le plan de profondeur $p$ utilisé lors de la moyenne du rayon du col de coalescence en 3 dimensions. . . . .	xxii

## LISTE DES ANNEXES

<b>Annexe I :</b>	<b>Paramètres des potentiels EAM et SW . . . . .</b>	<b>xv</b>
<b>Annexe II :</b>	<b>Caractérisation des gouttelettes . . . . .</b>	<b>xvi</b>
<b>Annexe III :</b>	<b>Calcul du rayon du col de coalescence . . . . .</b>	<b>.xviii</b>
<b>Annexe IV :</b>	<b>Paramètres physiques et caractéristiques du <i>l</i>-Si et <i>l</i>-Cu .</b>	<b>.xxiii</b>

## LISTE DES SIGLES

<i>c</i> -LJ	Cristal Lennard-Jones
DM	Dynamique Moléculaire
EAM	Potentiel Embedded Atom Model
FDR	Fonction de distribution radiale
<i>l</i> -Cu	Cuivre en phase liquide
<i>l</i> -LJ	Liquide Lennard-Jones
<i>l</i> -Si	Silicium en phase liquide
LJ	Potentiel Lennard-Jones
<i>poly</i> -LJ	Lennard-Jones Polydisperse
SW	Potentiel Stillinger-Weber

À Julie et Loriann

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche Laurent J. Lewis qui a su me soutenir tout au long de ce travail et ainsi que sur de nombreux autres travaux connexes au département. Son support, ses suggestions et nos nombreuses discussions m'ont aidé à trouver une direction à mon parcours d'étudiant et ont donné lieu à ce travail.

Je veux aussi remercier mes collègues de bureaux et autres professeurs du département qui m'ont aidé à poursuivre par des collaborations et discussions et ont ainsi créé une ambiance très stimulante au département : Normand, François, Sjoerd, Danny, Yonathan, Laurent, Chris, Maxime et Alexandre.

Merci à mes parents, Monique et Pierre, pour leur immense support et finalement à Julie, qui m'a soutenu, encouragé et a subvenu à nos besoins durant toutes ces années !

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Coalescence

La coalescence est le phénomène par lequel deux systèmes séparés de taille finie vont se réunir ensemble pour en former un seul. L'événement instigateur de cette coalescence peut être une vitesse initiale non-nulle rapprochant les deux corps ou, si les systèmes sont assez près l'un de l'autre, une simple attraction énergétique entre les deux corps, e.g. l'attraction Van der Waals. Aux premiers instants tout juste avant la coalescence, il y a rupture des surfaces des deux corps et formation d'un pont de coalescence (aussi appelé col de coalescence), donnant lieu à un changement topologique intense avec l'objectif de minimiser l'énergie totale par la diminution du ratio surface/volume. Cette coalescence peut se faire entre deux substances liquides, entre une substance liquide et un solide et même, à une échelle de temps plus grande, entre deux solides.[1, 2] Le phénomène de coalescence est intéressant au niveau topologique vu l'apparition d'une rupture de surface et d'un changement de géométrie intense au moment du contact initial entre les deux systèmes ainsi que pour ses propriétés de mixage passif de substances formant les gouttelettes initiales. [1, 3, 4]

Les domaines d'applications technologiques reliés à ces phénomènes sont nombreux et très variés soit au niveau des techniques d'impression et de revêtement sur de multiples surfaces, du mélange passif entre deux liquides, de la fabrication de dispositifs microfluidiques ( *Lab on a chip*), de la manipulation et du transport de petites quantités de liquide ainsi qu'au niveau de l'étude de la dispersion et l'agglomération de nuages de gouttelettes. [4–9]

C'est donc un phénomène qui s'étend dans des domaines d'applications très élargis et qui, même après plus d'un centenaire d'études, demeure un sujet de recherche important en technologie de pointe.

## 1.2 Historique

On doit retourner à la fin du 19e siècle pour retrouver les premiers travaux sur le phénomène de coalescence. Lord Rayleigh fut l'un des premiers avec la publication d'un article dans le *Proceedings of the Royal Society* [10], où il discute de l'impact de la charge électrique sur la coalescence de gouttelettes et plus précisément sur la corrélation entre la pluie et les éclairs. Son article fut suffisamment important pour être également repris dans le journal *Nature : A weekly Illustrated Journal of Science* en 1878.[11]

Depuis, de très nombreuses études théoriques, numériques et expérimentales sont poursuivies et de nombreux modèles sont développés et évalués. [12–15] Ce n'est, par contre, que très récemment que les techniques d'imagerie permettent de visualiser directement l'évolution de la coalescence entre deux gouttelettes. Parmi les récents travaux expérimentaux en imagerie, notons ceux de Menchaca-Rocha et al.[16] qui ont essentiellement filmé la coalescence de deux gouttelettes de 1g de mercure à 50000 images par seconde et démontré expérimentalement une coalescence qui évoluait suivant une loi de puissance. Par la suite, Thoroddsen et al. ont effectué des mesures similaires à 1 million d'images par secondes pour des gouttelettes d'eau de 1,5 mm de rayon, confirmant à nouveau une évolution de coalescence en loi de puissance. [17] Bien que ces méthodes d'imagerie soient de plus en plus rapides, dans le cas des gouttelettes à faible viscosité ou à très petit rayon initial ( $R_0$ ), les temps et les dimensions impliqués au niveau des premiers instants de la coalescence sont toujours hors d'atteinte pour ces techniques d'observation directe. Avec cette problématique comme source de motivation, plusieurs groupes ont donc développé des techniques indirectes ayant pour but d'estimer l'évolution initiale du phénomène.

En 2008, Case et Nagel [18] établissent une relation entre l'évolution du rayon du col de coalescence ( $r$ ) entre deux gouttelettes ( $R_0 \sim 1\text{mm}$ ) saturées d'ions et leur résistance ( $R_{CR}$ ) au passage d'un courant,  $R_{CR} \propto r^{-1}$ . Suivant leurs calculs, ils prédisent un aplatissement local des gouttelettes immédiatement après leur rupture, donnant lieu à une évolution rapide du col de coalescence [voir Fig. 1.1(b)].[18] Burton et Taborek [19] utilisent une technique de diffusion/dispersion de la lumière passant au travers de



leurs gouttelettes afin d'estimer l'évolution de la coalescence entre deux lentilles minces d'alcane ( $R_0 \sim 3.5\text{mm}$ ). Ils obtiennent en effet une évolution rapide du col de coalescence mais sans utiliser un modèle d'aplatissement [Fig. 1.1(a)]. Finalement, Paulsen *et al.*[20] utilisent le même principe que la méthode électrique de Case et calculent une évolution du col de coalescence différente des deux travaux précédents dans laquelle le flux de liquide local à la déformation entraîne l'évolution initiale du col. Ces quelques exemples décrivent déjà différentes hypothèses sur l'évolution initiale de la coalescence, et ce, seulement au niveau expérimental. Le modèle théorique fréquemment utilisé (présenté à la prochaine section ci-bas), décrit une évolution uniforme du col de coalescence et certaines études numériques, en modèle continu, suggèrent la formation initiale de petites bulles d'air au niveau du col de coalescence tout au long de l'évolution initiale du rapprochement des deux gouttelettes.[14] Un consensus est donc loin d'être établi et les méthodes numériques deviennent alors le seul outil permettant de "visualiser" le phénomène à cette échelle, du moins en attendant la mise au point d'une méthode haute-vitesse d'observation à l'échelle nanométrique. [15]

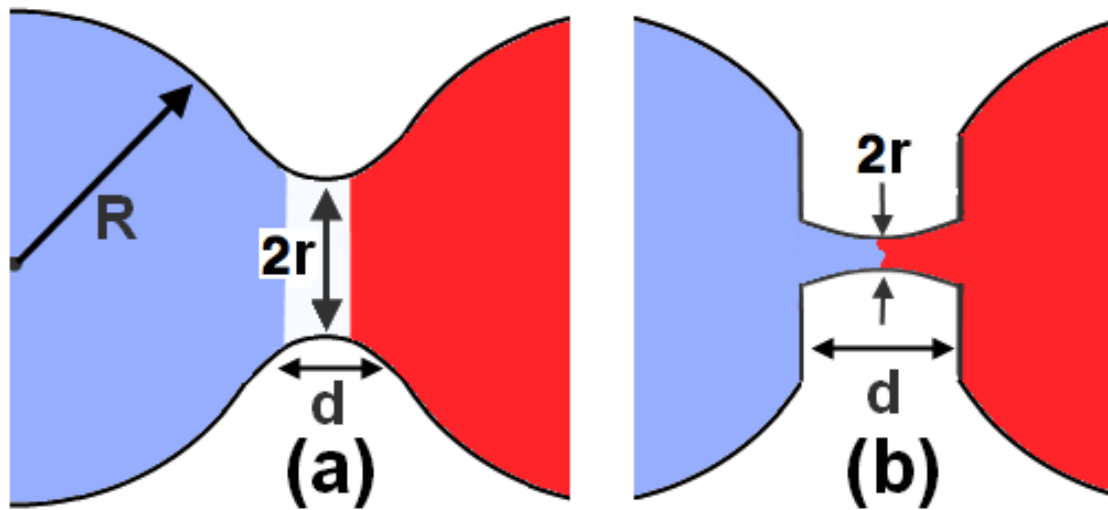


Figure 1.1 – (a) Image de l'évolution du pont de coalescence ; (b) aplatissement local des gouttelettes. Les détails de ces images seront repris dans la Section 3.

### 1.3 Modèle de coalescence

Un modèle généralement accepté pour la coalescence de gouttelettes liquides a été développé par Hopper[21], Eggers[14] et Duchemin[22] suivant des arguments dimensionnels simples. Dans ce modèle, l'évolution du col de coalescence de gouttelettes, pour des liquides de faible viscosité, passe par deux régimes dominés respectivement par la viscosité et l'inertie des gouttelettes. Dans le régime d'inertie, le rayon du col de coalescence évolue selon  $r \propto \tau^{1/2}$ , où  $\tau$  est le temps à partir du moment initial de contact entre les deux gouttelettes. Cette relation est valide lorsque  $r$  est plus grand que la "longueur visqueuse" caractéristique,  $l_v$ , du liquide des gouttelettes. Ce régime a été retrouvé dans de nombreuses expériences (e.g. [18–20, 23, 24]) et, puisque  $r$  évolue avec le temps, ce régime sera toujours vérifié pour des temps assez longs de coalescence.

Par contre pour les temps très courts, lorsque les gouttelettes sont complètement immobiles et que  $r \leq l_v$ , les forces visqueuses vont dominer l'évolution du système. Dans ce cas, Hopper[21] a développé une solution exacte pour les systèmes en 2 dimensions que Eggers et al.[14] ont également prouvé applicable en 3 dimensions tant que la distance entre les gouttelettes soit très petite ( $d_o \ll r$ ). Dans ce cas, le rayon du col de coalescence évolue de façon linéaire :  $r \propto \tau$ . Par contre, la longueur visqueuse est très courte pour les liquides de faible viscosité (e.g.  $l_v \sim 10$  nm pour l'eau) et donc ce régime est impossible à observer directement, expliquant l'utilité des méthodes indirectes de Case, Burton et Paulsen mentionnées ci-haut.

La dynamique moléculaire (DM) est alors un excellent moyen pour étudier ce phénomène aux échelles impliquées. Peu d'études de coalescence liquide ont été réalisées par DM qui, pourtant, procure des résultats très réalistes pour des temps de calculs modestes si on les compare aux calculs théoriques *ab initio*. [1, 25–27] De plus, contrairement aux simulations en mode continu et hydrodynamique, où beaucoup de paramètres doivent être préalablement estimés (tension de surface, viscosité, densité, etc.), la DM ne dépend que du potentiel d'interaction utilisé.

## 1.4 Motivations

Dans ce travail, nous étudions donc le phénomène de coalescence de deux gouttelettes en phase liquide ayant des rayons à l'échelle du nanomètre en utilisant la DM. Le premier objectif de ce travail est de vérifier s'il est possible d'observer les différents régimes de coalescence attendus[22] et ce pour différents potentiels, matériaux et dimensions de systèmes utilisés. Notre choix de matériaux s'est arrêté sur le cuivre et le silicium. En effet, l'étude des gouttelettes à l'échelle du nanomètre est de plus en plus importante pour de multiples applications en nanoélectronique moderne où il est primordial de pouvoir contrôler leur grosseur et structure interne.[8, 28] Les nanoparticules de cuivre sont utilisées, par exemple, dans des systèmes d'auto-assemblage[29] et dans des alliages de fer afin d'en modifier les propriétés physiques, telle la chaleur spécifique.[30] Les nanoparticules de silicium sont très convoitées pour leurs propriétés en luminescence.[31, 32] Nous simulerons aussi des modèles dans différentes géométries soit en 3d, quasi-2d et 2d. Le quasi-2d correspond à une géométrie souvent utilisée expérimentalement c'est-à-dire avec de minces lentilles de liquide ayant un rapport rayon/épaisseur de  $\leq 10^{-3}$ . [19, 33] Finalement, tel que discuté plus haut, les modèles en 2 dimensions devraient donner des résultats physiquement similaires aux modèles 3d et, si tel est le cas, donneraient un avantage non-négligeable pour la réalisation de simulations de grandes tailles.

Comme deuxième objectif, nous tenterons d'obtenir de l'information sur l'évolution topologique initiale de ces nanogouttelettes, immédiatement après la formation du pont de coalescence, et vérifier si la théorie actuelle est applicable à ces petites dimensions.

Après une introduction des modèles numériques au prochain chapitre, le corps de ce travail est présenté au chapitre 3 qui est un article soumis et en cours de révision à la revue *Physical Review B*.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODE DE CALCUL ET SIMULATIONS

#### 2.1 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation qui consiste à calculer l'évolution de la position de chaque particule d'un ensemble suivant un modèle d'interaction choisi. Il y a plusieurs modèles d'interaction et pour chacun, des forces et des faiblesses ; certains sont beaucoup plus précis (e.g. *ab initio*) mais exigent de se limiter aux petits systèmes dû à leur temps de calcul important. D'autres modèles, moins précis, suivent un ajustement de certains paramètres physiques qui ont été mesurés expérimentalement (e.g.  $C_v$ ,  $T_f$ ,  $T$ , etc.) ; ces modèles se nomment potentiels empiriques et ce sont ces derniers que nous allons utiliser pour nos simulations.

Puisque le sujet de recherche ne se limite pas à un seul type de liquide, nous avons décidé d'étudier deux potentiels empiriques différents afin d'avoir des points de comparaison. Pour la majorité de nos simulations, nous nous sommes servi du code LAMMPS, soit un code de dynamique moléculaire parallèle "open-source".[34]

Les deux modèles de simulation utilisés, soit le modèle *Embedded atom method* et le modèle de Stillinger-Weber, sont expliqués plus en détail au Chapitre 3.3. De plus, tous les paramètres et constantes utilisés lors de l'application de ces potentiels sont donnés en Annexe I.

#### 2.2 Préparation des échantillons

Pour chacune de nos simulations, nous nous sommes assurés que chaque gouttelette était liquide et stable avant de simuler la coalescence. Nous simulons ensuite une gouttelette à la fois en partant d'un système solide, si possible d'un amas d'atomes de taille finie en phase amorphe pour en accélérer la fusion,[35] et nous chauffons graduellement les amas jusqu'à une température au delà du point de fusion. Cette augmentation de température s'effectue par un ajustement explicite de la vitesse de chaque atome for-

mant les gouttelettes. Nous diminuons ensuite la température pour atteindre l'équilibre voulu pour notre système avec un réajustement constant des vitesses de nos particules. Nous présentons en Annexe II une courte discussion sur la caractérisation liquide des gouttelettes. Une fois que les gouttelettes sont liquides et stables, nous les "collons" à une distance intérieure au rayon de coupure des potentiels, sans aucune vitesse initiale de rapprochement, et simulons la coalescence.

Pour les modèles en quasi-2d, nous relaxons les disques simulés en utilisant des conditions frontières périodiques en  $z$  (l'axe perpendiculaire au plan du disque) donnant une forme de cylindre infini. Par contre, lors de la coalescence, nous enlevons la périodicité en  $z$  afin de simuler des épaisseurs finies (soit entre 8.5 et 13.5 Å) et nous ajustons à zéro toutes les composantes  $z$  de vitesse et force des atomes afin d'empêcher le disque de reformer une goutte sphérique (énergétiquement favorable dans un milieu sans force ou pression externe).

### 2.3 Simulations

En Fig. 2.1, nous présentons les résultats de la coalescence de deux systèmes de gouttelettes en  $l$ -Cu en 2d ayant toutes un rayon initial de 300 Å mais à deux températures différentes, soit 1700 et 1900 K. Nous présentons le moment initial de leur coalescence en Figs. 2.1(a1) et (b1), l'image où le rayon du col de coalescence est de la même grandeur que le rayon initial des gouttelettes  $r = R_0$  (Figs. 2.1(a2)-b(2)) et le temps à coalescence complète (Figs. 2.1(a3)-b(3)). On remarque que la différence en température change peu, de manière qualitative, la coalescence des gouttelettes. Le mixage semble identique bien que la coalescence finale semble se produire un peu plus tôt pour le système à 1900 K, ce qui est normal puisque les atomes du liquide plus chaud se déplacent plus rapidement.

Cette même série d'images est présentée pour deux systèmes de  $l$ -Cu en 3d soit pour 70Å / 2220 K en Fig. 2.2(a) et 68Å / 1730 K en Fig. 2.2(b). Pour ces gouttelettes en 3 dimensions, nous présentons la coupe au centre des gouttelettes de façon à voir ce qui se passe à l'intérieur des systèmes.

Finalement, en Fig. 2.3(a) nous présentons les résultats du *l*-Si pour les gouttelettes initiales de  $77\text{\AA}$  /  $2525\text{ K}$  et en Fig. 2.3(b) pour  $77\text{\AA}$  /  $1800\text{ K}$ .

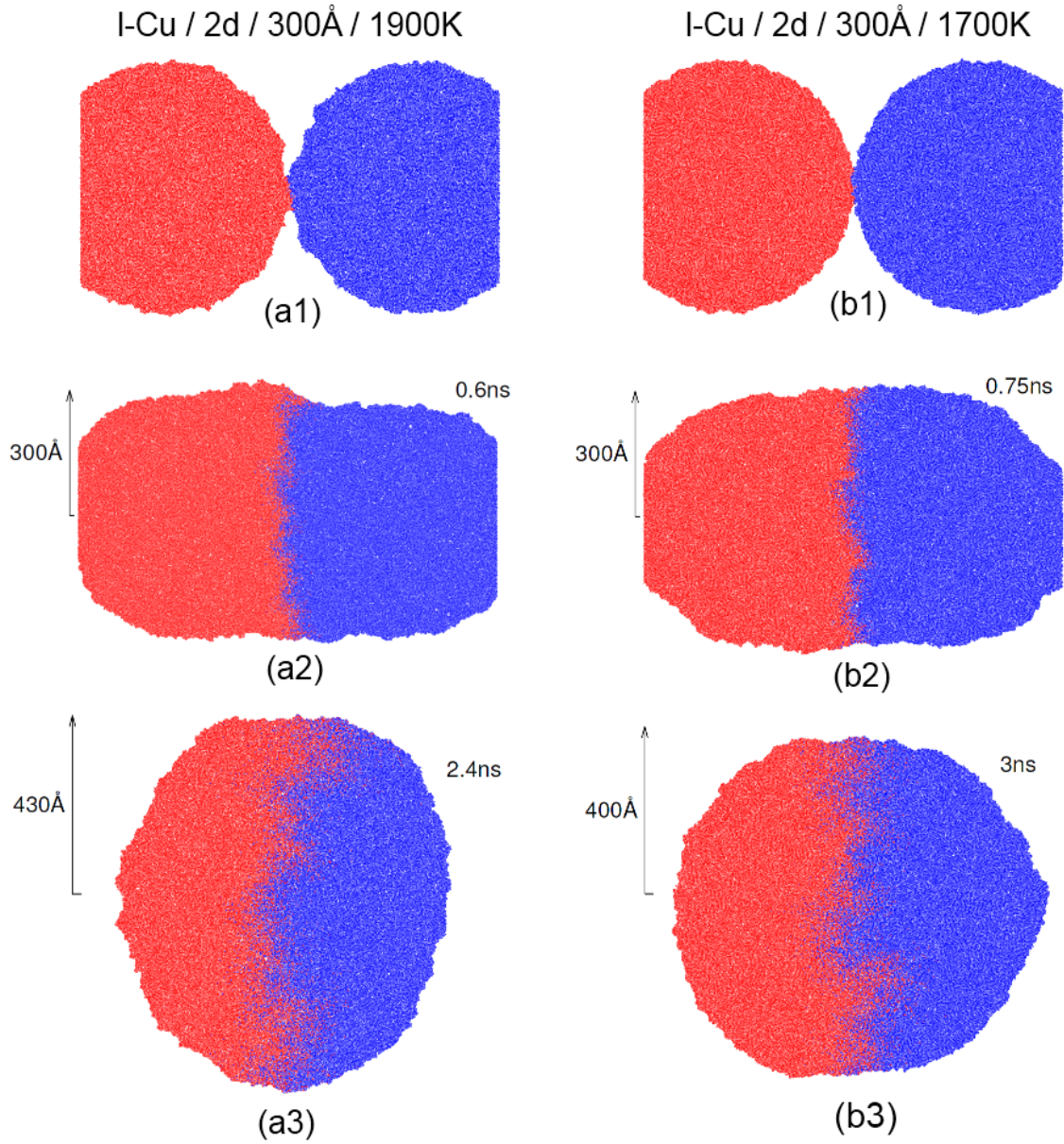


Figure 2.1 – Évolution de la coalescence de deux gouttelettes *l*-Cu en 2d. Chaque atome est représenté par un point bleu ou rouge selon la gouttelette initiale dont il est issu. (a) Au début de la coalescence, (b) lorsque  $r = R_o$ , (c) à coalescence complète.

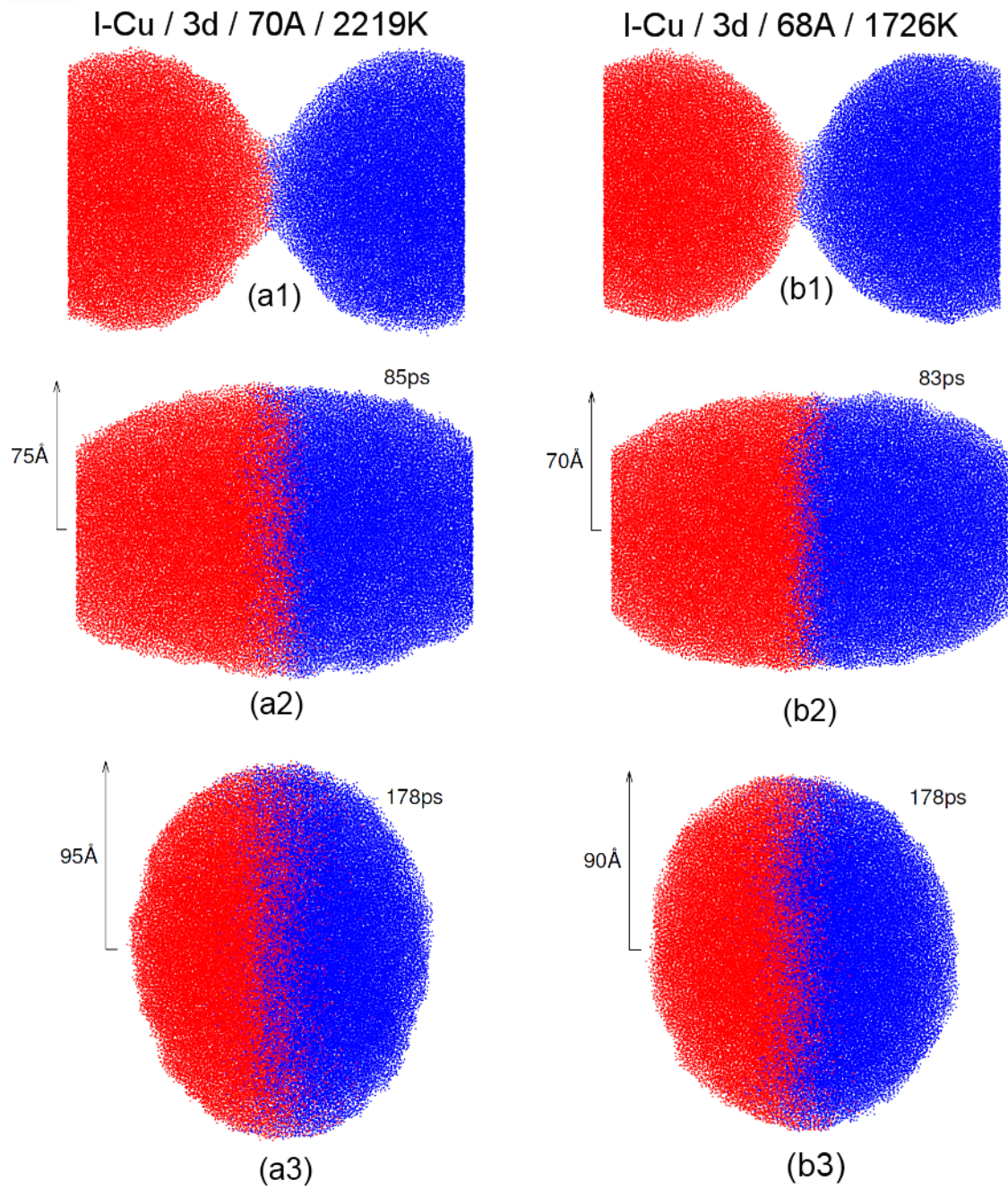


Figure 2.2 – Évolution de la coalescence de deux gouttelettes *I*-Cu en 3d. Chaque atome est représenté par un point bleu ou rouge selon la gouttelette initiale dont il est issu. Nous présentons ici une coupe au centre des gouttelettes. (a) Au début de la coalescence, (b) lorsque  $r = R_o$ , (c) à coalescence complète.



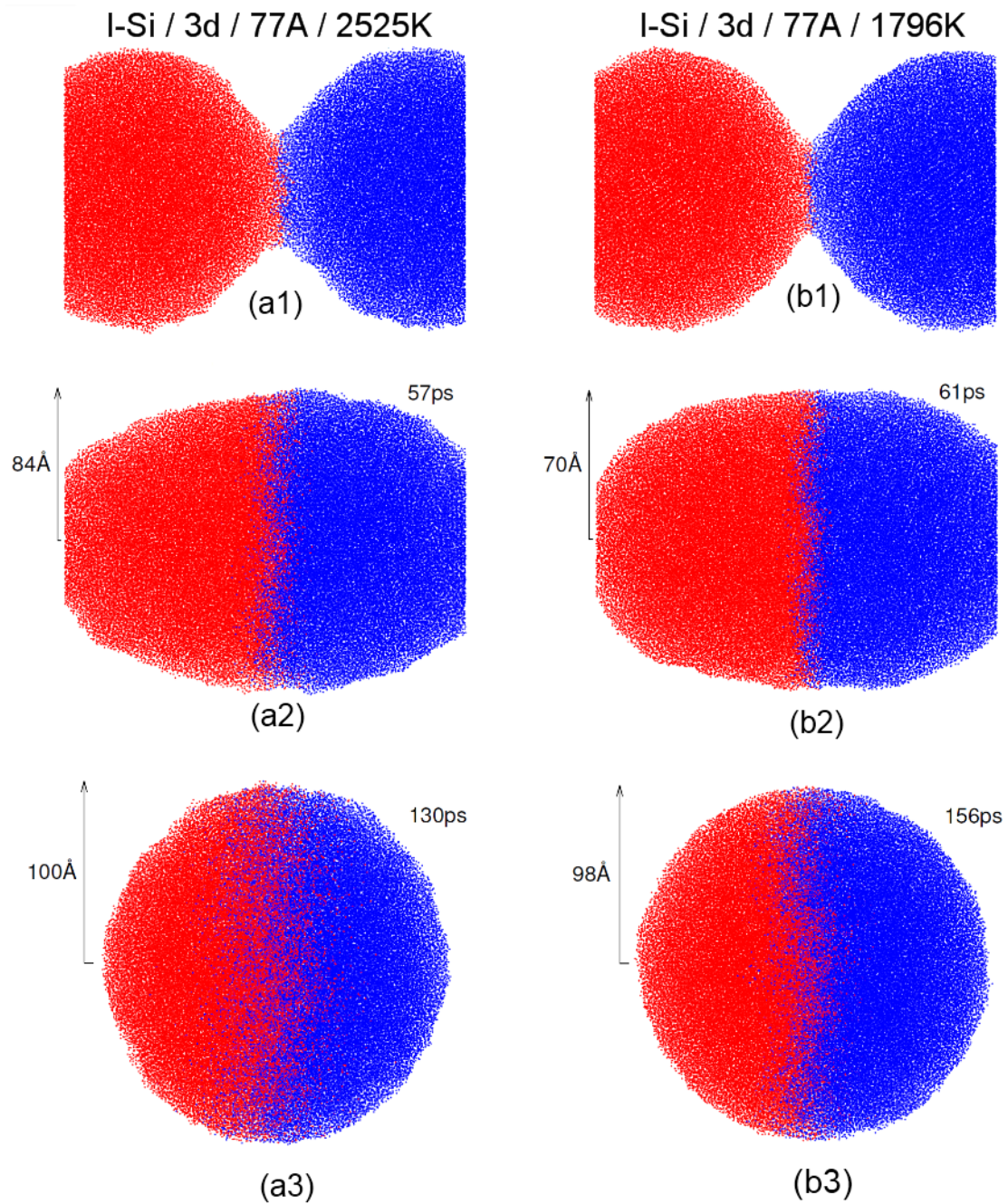


Figure 2.3 – Évolution de la coalescence de deux gouttelettes *I*-Si en 3d. Chaque atome est représenté par un point bleu ou rouge selon la gouttelette initiale dont il est issu. Nous présentons ici une coupe au centre des gouttelettes (a) Au début de la coalescence, (b) lorsque  $r = R_o$ , (c) à coalescence complète.



Qualitativement, la coalescence est identique pour tous ces systèmes de *l*-Cu et *l*-Si : soit une déformation rapide des deux gouttelettes sans présenter de mélange interne important avant d'en arriver à la coalescence complète. La diffusion d'atomes internes, i.e. le mixage, est donc vraiment un élément secondaire de la coalescence et, pour des gouttelettes de cette taille, ne se produira majoritairement qu'une fois la coalescence terminée.

On peut tout de même observer un taux de mixage un peu plus élevé pour les systèmes à grande température (e.g. le *l*-Si à 2525 K en Fig. 2.3(a3)) et cette différence découle seulement de la nature liquide de nos gouttelettes puisqu'elles ont la même taille et sont constituées du même liquide. Par ceci, on démontre qu'il serait très facile de suivre l'évolution du mixage entre deux gouttelettes de grandeurs ou liquides différents en utilisant la dynamique moléculaire comme outils ; ce phénomène a été étudié pour des montages d'appareil microfluidique de type *Lab on a Chip*. [4, 36]

À la suite des simulations, nous calculons l'évolution du col de coalescence entre les deux gouttelettes et utilisons un ajustement suivant la méthode du chi-carré (voir [37]) afin de calculer les différents exposants reliés aux régimes de coalescence observés. La méthode utilisée pour le calcul des cols de coalescence est présentée en Annexe III et les calculs des différents paramètres physiques utilisés dans le prochain chapitre (tension de surface et viscosité) sont donnés en Annexe IV.

## CHAPITRE 3

### MOLECULAR-DYNAMICS STUDY OF THE VISCOUS TO INERTIAL CROSSOVER IN NANODROPLET COALESCENCE

Jean-Christophe Pothier and Laurent J. Lewis

Département de Physique et Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université  
de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville,  
Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

Article soumis à *Phys Rev B* le 17 juin 2011

#### ABSTRACT

We have studied the coalescence of 3d, quasi-2d and 2d liquid, equal-size Cu and Si nanodroplets in the viscous and inertial regimes using classical molecular-dynamics simulations. At the onset of coalescence, a bridge (of radius  $r$ ) between the droplets forms and develops until the merge is complete. For the 3d and quasi-2d systems, our results show a transition from a viscous-dominated regime at very short time, where  $r \propto \tau^1$ , to a regime dominated by inertial forces at longer time, with  $r \propto \tau^{0.5}$ , in agreement with theoretical models ; the viscous regime is not observed in 2d where only inertial forces seem to be operating. A detailed analysis of the 3d data suggests that the viscous-to-inertial crossover length,  $l_c(R_0, T)$  (with  $R_0$  the initial radius of the droplets and  $T$  the temperature), behaves differently in the two systems. While  $l_c \propto R_0^{1/2}$  and depends only weakly on temperature in  $l$ -Cu, as theory predicts,  $l_c \propto R_0^{0.96} T^{0.41}$  in  $l$ -Si. We conclude from these observations that the prefactor for the dependence of  $r$  on time in the inertial regime is not “universal” and actually depends on system properties, including initial radius, viscosity, and surface tension.

PACS number : 47.55.df, 68.03.-g

### 3.1 Introduction

The process of droplet coalescence is of paramount importance in many industrial applications such as ink-jet printing, coating technologies, mixing and transportation of liquids in microfluidic devices, etc.[5–7, 9, 10, 12] It can be observed in nature, in rain drop splashing and cloud drop coarsening, for instance. Because coalescence is normally triggered by the rupture of two neighbouring droplets and the subsequent formation of a bridge,[3] the deformation process offers interesting opportunities for studying the droplet rupture mechanism. In the case of low viscosity and/or nanoscale droplets, present tools however do not permit a direct observation of the sequence of events starting with the initial rupture of the droplets to full coalescence, so that most of our current understanding in this case is based on indirect measurements or theory.[15, 18, 19, 23, 38]

There is ample room for further investigations, therefore, and computer models, in particular classical molecular-dynamics (MD) simulations, provide an interesting and powerful avenue for this purpose. That being said, there have been only very few studies of liquid coalescence using classical MD,[1, 25–27] which possesses the immense advantage of being able to deal with realistic models at a reasonable computational cost (as opposed to, e.g., *ab initio* approaches). Classical MD simulations are based on, and entirely determined by, empirical or semi-empirical potentials, which can be as realistic as desired (at some cost, however). In contrast, simulations based on continuous or hydrodynamic approaches require several system properties as input (viscosity, density, surface tension, etc.); and while capable of dealing with large-scale systems, these approaches provide no information on processes at the atomic scale, which is needed for studying the very early moments of coalescence of nanoscale droplets.

In the present work, using MD simulations with empirical, but realistic, interatomic potentials, we examine the coalescence (in particular its early moments) of low-viscosity liquid nanodroplets in different geometries and verify — this is our principal objective — whether or not these yield the expected transition[22] between viscous-driven and inertial-driven regimes. Our work also provides insights on how droplets evolve immediately after the rupture which signals the onset of coalescence, a stage not accessible to

experiment. Indeed, nanoscale droplets are becoming increasingly relevant to various applications in nanoelectronics, and precise control of the size and structure of the droplets is required ;[28] it has been shown that the morphology and size of nanoscale aggregates can be controlled by modifying either the characteristic coalescence time or the characteristic collision time, that is the time between collision events,[8] and more importantly whether coalescence is complete before another collision takes place ; hence, a detailed understanding of the early coalescence regime is of utmost importance.

We are concerned here with two systems of interest for applications and which have different “chemistries”, viz. Cu and Si : sub-10nm Si nanoparticles are interesting for their luminescence properties,[31, 32] while Cu nanoclusters are used, e.g., in self-assembled systems or in iron-based alloys to alter their properties.[29, 30] That being said, our study focuses on fundamental processes so that these systems may be viewed as prototypical. A “generic” model such as Lennard-Jones could also be relevant, and was in fact considered, but lacks the cohesion and stability of more realistic models, a significant drawback for the study of finite liquid clusters.

A widely accepted model for liquid coalescence has been proposed by Eggers *et al.*[14] and Duchemin.[22] According to this model, the evolution of the coalescence bridge proceeds in two steps, driven respectively by viscous and inertial forces. In the inertial regime, the radius of the bridge evolves as  $r \propto \tau^{1/2}$ , where  $\tau$  is the time measured from the moment at which the rupture of the droplets takes place ;[22] this is valid when  $r$  is larger than the viscous length  $l_v$  of the liquid droplets which, for low-viscosity liquids, is always true for late stages of coalescence since  $r$  increases with time. The inertia-driven behavior has been unambiguously established both experimentally and computationally.[16, 19, 24]

At very early times, now, when the droplets are essentially still, the onset of coalescence results from overcoming the surface tension and, therefore, viscous forces are expected to be the main driving factor. Hopper has developed an exact solution for 2d systems[21] that has been shown to apply to 3d system as well[14] provided that the distance between the droplets  $d \ll r$ . Here, the scaling law is of the form  $r \propto \tau^a$ , where  $a$  is close to unity. This model should hold irrespective of liquid viscosity as long as  $r < l_v$ .

Since  $l_v$  is very small for low-viscosity fluids (e.g.,  $\sim 10$  nm for water), the viscous behavior is practically unobservable by direct means ; recent experiments using electrical currents to monitor coalescence are consistent with the Hopper formula, but the hypothesis underlying the interpretation of the experimental data, in particular with regards to the initial deformation of the droplets, remain to be verified.[18–20]

Indeed, it is not clear at present how the rupture that opens the way to coalescence proceeds, in particular whether it obeys the “normal” behavior, which follows from the assumption that the tips of the droplets remain quadratic as they evolve, as illustrated in Fig. 3.1(a), i.e.,  $d \propto r^2$ , or if, rather, they are slightly flattened with the distance between them remaining roughly constant,  $d = d_0$ , as illustrated in Fig. 3.1(b).[14, 18, 19, 38] In any case, at long enough times (typically  $\mu$ s for millimeter-size drops), the square-root behavior is recovered ; the point at which the transition takes place between the two regimes is usually described in terms of the characteristic lengths  $l_v$  and the Ohnesorge number  $Oh$ , which we will discuss in Section 3.2.

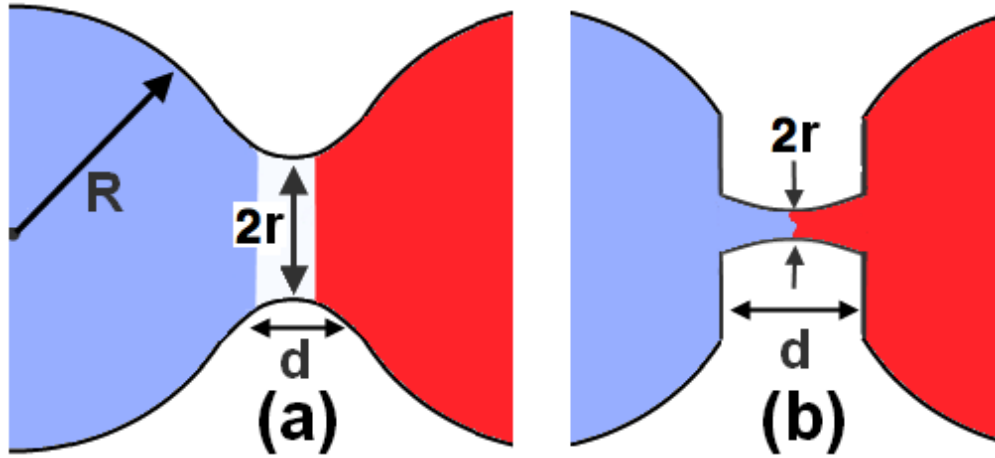


Figure 3.1 – (a) “Normal” coalescence, with  $d = r^2/R_0$ , where  $d$  is the distance between the two droplets at distance  $r$  ( $=$  neck radius) from the horizontal symmetry axis ; (b) topological deformation in the initial linear bridge formation with  $d = d_0$ ,  $d_0$  being the initial distance between the droplets.

We thus aim in the present study at assessing the nature of the different regimes operating in various conditions, in particular dimensionality, droplet size and temperature. As noted above, we have considered two different materials, copper and silicon, in three

different geometries : full 3d, quasi-2d (thin disks), and real 2d. The quasi-2d systems are relevant because they correspond to a geometry often used in experiment,[19, 33] viz. thin, liquid, lens-shape droplets with aspect ratio  $\leq 10^{-3}$ . The 2d systems, for their part, are expected to be equivalent to 3d systems according to Eggers *et al.*[14]; this makes them evidently interesting because they are easily amenable to very large-scale simulations (as also are quasi-2d models), a non negligible advantage.

Anticipating our results, we find both the 3d and quasi-2d systems to exhibit a transition from an  $r \propto \tau$  behavior (viscous) to an  $r \propto \tau^{0.5}$  behavior (inertial), in agreement with theory. In contrast, the exact 2d system exhibits only the  $r \propto \tau^{0.5}$  behavior, i.e., the initial viscous regime appears to be absent; we propose an explanation for this observation in terms of coordination and cohesion. We have analyzed the simulation data to understand more precisely the role of initial droplet radius, temperature and material properties. This transition of the viscous-to-inertial behaviour can be characterised by a radius called the crossover length,  $l_c(R_0, T)$ , and theory predicts that it should follow a universal evolution for all types of materials. In our calculations, we find that  $l_c(R_0, T)$  behaves differently in the two systems : while  $l_c \propto R_0^{1/2}$  and depends only weakly on temperature in *l*-Cu, as theory predicts, we calculate  $l_c \propto R_0^{0.96} T^{0.41}$  in *l*-Si. These observations suggest that the prefactor for the dependence of  $r$  on time is not “universal”, as usually believed, but actually depends on system properties, in particular initial radius, viscosity, and surface tension.

### 3.2 Theoretical considerations

The onset of coalescence is signaled by the rupture of the surfaces of the droplets and the formation of a bridge, of radius  $r$ , that rapidly fills the distance  $d$  between the drops as they merge (Fig. 3.1). For low-viscosity fluids, the coalescence process is largely driven by inertial forces; a scaling law follows from equating the capillary forces to the inertial forces :[14]

$$\frac{R_0 \sigma}{r^2} \propto \rho \left( \frac{dr}{dt} \right)^2, \quad (3.1)$$

where  $\sigma$  is the surface tension,  $\rho$  the density of the liquid, and  $R_0$  the initial radius of the drops (assumed to be of equal size). Solving Eq. 3.1 we obtain the dependence on time of the radius of the bridge :

$$r = c \left( \frac{\sigma R_0}{\rho_0} \right)^{1/4} (t - t_0)^{1/2} = c \left( \frac{\sigma R_0}{\rho_0} \right)^{1/4} \tau^{1/2}, \quad (3.2)$$

with  $t_0$  the time at which rupture takes place (and  $t - t_0 \equiv \tau$ ) and  $c$  a constant of the order of unity.[14, 18, 22, 23] This scaling law assumes that the bridge radius is larger than the viscous length of the liquid,  $r > l_v$ ; we return to this point later in this section.

As noted earlier, irrespective of liquid viscosity, a linear dependence of  $r$  on  $\tau$  is expected if  $r < l_v$  and  $d \ll r$  as viscous forces dominate the flow of liquid matter at very early moments of coalescence.[14, 21] For drops immersed in an inviscid environment (i.e., where viscous forces from the environment are negligible), we have :[14, 21]

$$r = c'' \frac{\sigma}{\eta} \tau, \quad (3.3)$$

where  $\eta$  is the viscosity of the liquid droplets and (asymptotically)  $c'' = -\frac{1}{\pi} \ln(\frac{\sigma \tau}{R_0 \eta})$ . Experiment suggests that the logarithmic dependence on time is weak,[19, 20, 23] at best, i.e.,  $r$  depends linearly on  $\tau$ , with  $c''$  a constant of order unity ; evidently, the actual state of affairs would depend on the range of values of  $\tau$  covered by the experiment as well as the initial radius  $R_0$ .

Solving Eqs. 3.2 and 3.3 for  $\tau$  yields the characteristic bridge radius (crossover length) between the two regimes (viscous and inertial) :

$$l_c = \eta \left( \frac{c^2}{c''} \right) \sqrt{R_0 / (\sigma \rho_0)}, \quad (3.4)$$

where  $c''$  would be calculated at the crossover time  $\tau = \tau_c$ . For low-viscosity liquids, viscous forces operate on very short timescales and coalescence rapidly crosses over to a state which is dominated by inertial forces, as described by Eq. 3.2.

A linear regime may also be shown to derive from considering that the local deformations of the droplets near the coalescence bridge are non-quadratic. Indeed, Case *et al.*

have shown that a linear behavior emerges if one assumes that the droplets are slightly flat when coalescence begins, as illustrated in Fig. 3.1(b), so that  $d$  is essentially constant ( $= d_0$ ). [18, 38] With this new geometry, and given the relation between the length of the bridge and its radius,  $d = r^2/R_0$  (see Ref. 14), Eq. 3.1 becomes : [18, 38]

$$\frac{\sigma}{d_0} \propto \rho \left( \frac{dr}{dt} \right)^2, \quad (3.5)$$

yielding

$$r = c' \left( \frac{\sigma}{\rho d_0} \right)^{1/2} \tau. \quad (3.6)$$

Solving Eqs. 3.2 and 3.6 for  $\tau$  yields the characteristic bridge radius (crossover length) between the two regimes :

$$l_c = \frac{c^2}{c'} \sqrt{R_0 d_0}. \quad (3.7)$$

In this model, the transition between the two regimes is related to topological features of the deformation. Thus, Eq. 3.6 dominates the flow until the flattening disappears and the normal inertial behavior, Eq. 3.2, takes over.

The above formalism assumes that the fluids have low viscosity, e.g., water, for which  $\eta \sim 1$  mPa·s. [14] The systems we investigate here, *l*-Si and *l*-Cu, have simulated viscosities in the range 0.37–0.6 mPa·s and 1.5–2.4 mPa·s, respectively, depending on temperature, which can also be considered as “low” (see Appendix IV for the details on the calculation of  $\eta$ ). [39–42] This can in fact be assessed more precisely by considering the Ohnesorge numbers and the viscous lengths of the fluids.

The Ohnesorge number, given by  $Oh = \eta / \sqrt{\rho \sigma R_0}$ , relates the viscous forces to the surface tension and inertial forces. A low value of  $Oh$  indicates a lesser influence of viscosity. [43, 44] When  $Oh > 1$ , viscous forces dominate and retard the process ; in contrast, when  $Oh < 1$ , inertial forces dominate. [43] For *l*-Cu,  $Oh \sim 0.1 - 0.3$  (vs.  $\sim 0.001$  for millimeter-size water droplets), while  $Oh \sim 0.07 - 0.15$  for *l*-Si ; note that the surface tension,  $\sigma$ , varies with temperature. [42, 45] Surface tension calculations are explained in Appendix IV while the density and radius ( $\rho, R_0$ ) are calculated from our simulations. Thus, both our systems should be inertia-dominated and Eq. 3.2 should



apply. However, because the  $Oh$  values of our systems are relatively close to the “critical” value ( $=1$ ), we expect a significant influence of viscous forces, especially early in the coalescence process when the drops are completely still.

Also, in order to determine the relative importance of viscous forces, the viscous length parameter,  $l_v = \eta^2/(\rho\sigma)$ , may be compared to the bridge radius  $r$  : when  $r > l_v$  the inviscid theory would apply. Here we have  $l_v \sim 0.7 - 1.7 \text{ \AA}$  and  $l_v \sim 3.2 - 6.5 \text{ \AA}$  for  $l$ -Si and  $l$ -Cu, respectively. Thus, again, both our systems are close to the viscous-inertial crossover point :  $l_v \sim r$  early in the coalescence process, but as time proceeds,  $r$  will surpass  $l_v$  so that the scaling law predictions of Eq. 3.2 apply.

### 3.3 Computational details

As mentioned above, we considered two different materials in order to assess the universal character of the coalescence process and the relevant models, viz.  $l$ -Cu and  $l$ -Si. For  $l$ -Cu, we studied the problem in three different geometries — 3d, quasi-2d, and 2d ; in all cases, the embedded-atom method (EAM) potential has been used,

$$E_i = F_\alpha \left( \sum_{j \neq i} \rho_\alpha(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (3.8)$$

with parameters appropriate to each configuration (2d — Refs. 46, 47 ; quasi-2d and 3d — Ref. 48). The radius of the 2d nanodroplets ranged between 30 and 100 nm and temperature was varied between 1700 and 2000 K ; the latter are high enough for coalescence to proceed swiftly, but low enough that evaporation is not a significant problem. In quasi-2d and 3d geometries, the radius of the droplets was in the range 5–35 nm, and temperatures in the range 1700–2500 K — note that  $T_{\text{melt}} \sim 1320 \text{ K}$  in 2d and  $\sim 1380 \text{ K}$  in 3d (both EAM), and  $T_{\text{boil}} = 2835 \text{ K}$  (experiment — cf. Refs. 47, 49, 50). The systems we study here are nanometer size but nevertheless satisfy the  $d \ll r$  condition, at least early enough in the coalescence process, so that viscous forces should be meaningful.

For *l*-Si, the Stillinger-Weber potential[51, 52] was employed :

$$E = \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k > j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{ijk}) \quad (3.9)$$

where  $\phi_2$  and  $\phi_3$  represent two-body and three-body interactions, respectively. Here the droplets varied in radius between 7 and 12 nm and temperature between 1800 and 2500 K, vs.  $T_{\text{melt}} = 1691K$  (SW) and  $T_{\text{boil}} = 3538K$  (experiment).[53]

Prior to simulating the coalescence process, the nanodroplets were prepared individually by melting and stabilizing quasi-spheres (3d), thin disks (quasi-2d), or disks (2d) of material. These were then placed in near-contact to one another, i.e., at a distance slightly shorter than the interaction range of the potentials. No initial velocities were given to the droplets so that coalescence is purely energy driven. For the particular case of quasi-2d droplets, which consist of disks of finite thickness (8.5Å to 13.5Å), periodic boundary conditions in the  $z$  direction (perpendicular to the plane of the droplets) are imposed during the relaxation stage ; these are removed during coalescence and the geometry is maintained by forcing the  $z$  component of all velocities and forces to zero so that the system cannot deform to a sphere, as it would aspire to do.

All simulations were performed using our own computer programs as well as the package LAMMPS, an excellent open-source multiprocessor classical MD code.[34] Following each simulation, the average bridge radius was determined using a surface-finding algorithm. For the 3d systems, this was done by rotating a 2d plane in 10-degree increments for a total of 18 different images per simulation. Also, most of the simulations were repeated several times in order to improve statistics — overall, we examined 25 systems in 2d, 4 systems in quasi-2d and 27 systems in 3d.

### 3.4 Results

#### 3.4.1 Power-law regimes

##### 3.4.1.1 3d models

We discuss first the dependence of the bridge radius on time in order to assess the existence of the two power-law regimes and the crossover between them. An example of this is presented in Fig. 3.2 for the coalescence of two *l*-Si droplets of initial size 77 Å at temperature  $T \sim 2000$  K. The two regimes — viscous and inertial — are clearly visible; they are fitted to power laws  $[\log(r) = \alpha * \log(\tau) + e]$ , where  $r$  is the radius of the coalescence neck,  $\tau$  the time of coalescence,  $\alpha$  the corresponding exponent of the power law and  $e$  an adjustment constant. This fit is calculated within the adjusted limits indicated in Fig. 3.2,  $a$  to  $b$  for the viscous regime and  $c$  to  $d$  for inertial regime; also indicated is the crossover length  $l_c$ . Likewise, we show in Fig. 3.3 corresponding results for *l*-Cu nanodroplets of different sizes and at different temperatures.

The 3d systems we examined all display the two-regime behavior. The various parameters characterizing the two regimes — viscous and inertial exponents, and crossover length — are presented in Tables 3.I and 3.II. To summarize these results, the power law exponents for the viscous and inertial regimes average to  $0.9 \pm 0.2$  and  $0.52 \pm 0.02$  for *l*-Cu droplets, and  $1.00 \pm 0.08$  and  $0.53 \pm 0.03$  for *l*-Si droplets, in agreement with both the linear and square-root behaviors discussed earlier (modulo the statistical error). Note that it has been proposed that the flattening effect may result from the presence of a fluid (e.g., air or surfactant) in which the droplets are lying in real experiments; [38] our simulations seem to rule out this possibility since the droplets are in vacuum. Hence, the existence of two regimes would be inherent to the coalescence process. As for the crossover length, this will be discussed in Sec. 3.4.3.

##### 3.4.1.2 2d models

We proceed now with a corresponding study for the 2d *l*-Cu models. Typical results for the variation in time of the bridge radius are presented in Fig. 3.4 and summarized

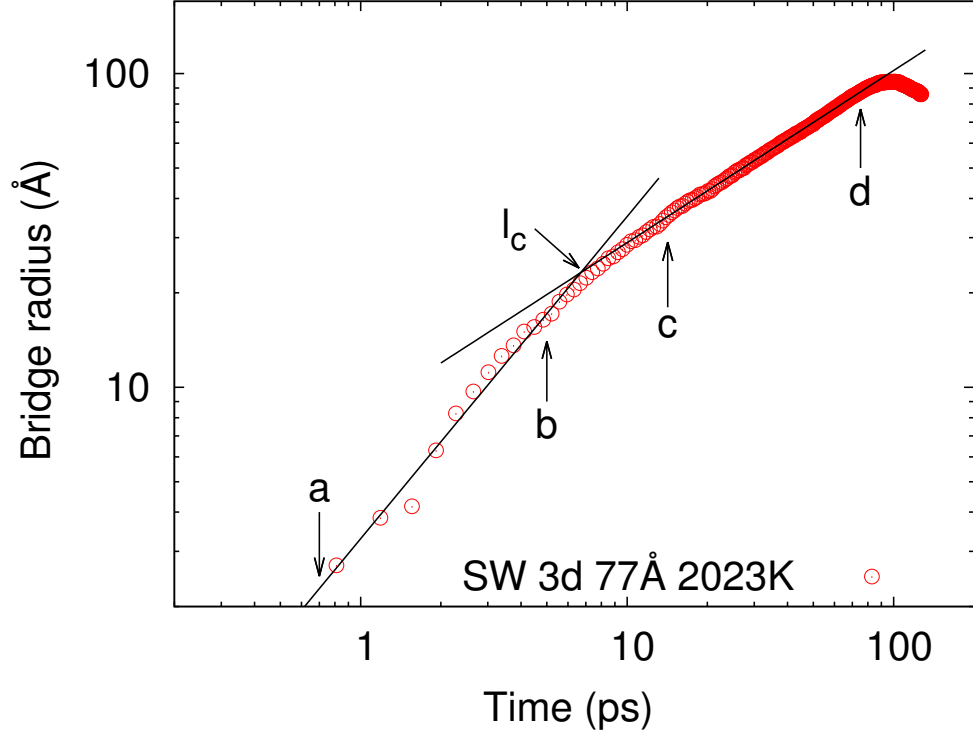


Figure 3.2 – Bridge radius as a function of time for 77-Å *l*-Si droplets at 2000 K. The decrease of the bridge radius at the end of the simulation is due to the rebound effect of full coalescence since both droplets have acquired speed towards each other : the final droplet will deform into an oval shape before reshaping into a round droplet.

in Table 3.III. While we do consistently observe the inertial regime, with an average exponent of  $0.55 \pm 0.04$ , i.e., close to the predicted value of 0.5, the linear viscous regime is, at best, ill-defined. As can be seen in Table 3.III and Fig. 3.4, the viscous-inertial transition is seldom observed and the viscous power-law is certainly not linear. In addition, the crossover lengths that we can reasonably extract from the data are in complete disagreement with the values predicted on the basis of Eqs. 3.4 and 3.7 ; the latter were deduced from quasi-2d and 3d simulations to serve as reference, recalling that, according to Ref.14,  $l_c$  is independent of dimensionality. The crossover length is discussed in more detail in Section 3.4.3.

The above results can be explained, to some degree, by considering the differences in the coordination numbers and binding energies between 2d and 3d systems. The viscous

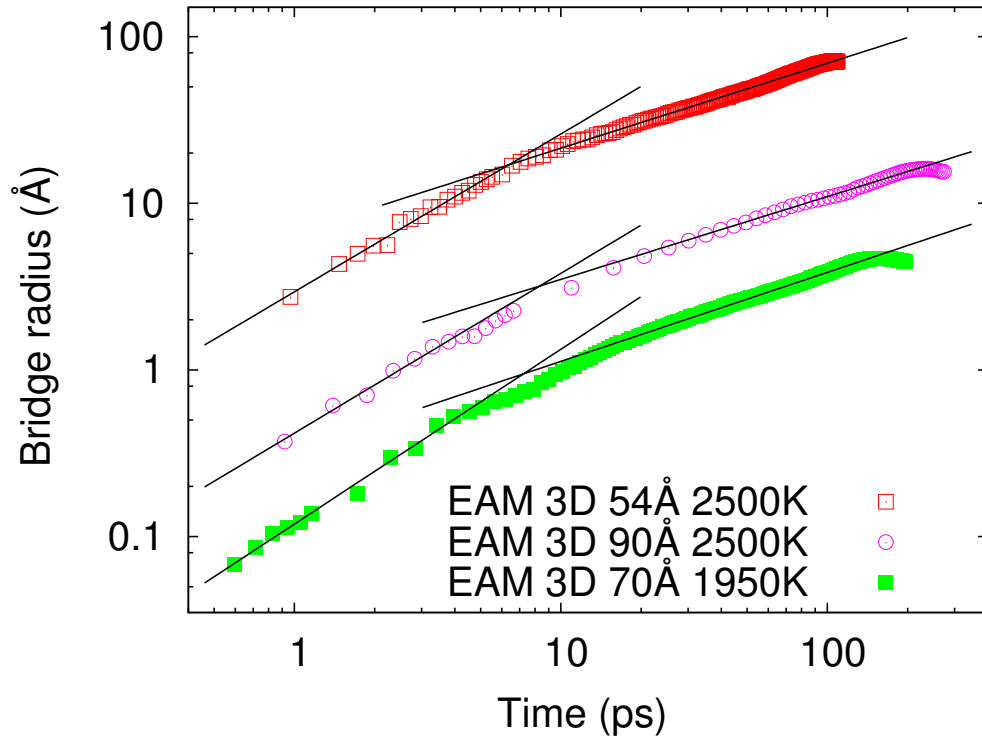


Figure 3.3 – Bridge radius as a function of time for different *l*-Cu droplets, as indicated ; the 90-Å and 70-Å curves have been shifted down for clarity. The lines are the fitted power laws to each bridge evolution.

regime is, by definition, dominated by viscous forces as these oppose resistance to the deformation of the droplets. If the binding energy and average coordination are “small”, the overall resistance to deformation is reduced, thus promoting an inertia-driven mechanism. This is the situation for 2d systems ; as indicated in Table 3.IV, the average coordination and binding energy of the 2d systems are much smaller than for the 3d systems. It appears, in fact, that 2d systems are relatively unstable in the period during which the bridge starts to form (because viscous forces are too weak) and rapidly move to inertia-dominated dynamics soon after the bridge forms.

To ascertain this explanation, we undertook to examine quasi-2d systems, for which the topological limitations on coordination and binding energy should be largely removed, and which, it so happens, correspond more closely to the real “lens geometry” used in experiment. We discuss this next.

Tableau 3.I – Parameters characterizing the coalescence regimes — exponents of the power laws in the viscous ( $\alpha_{\text{Viscous}}$ ) and inertial ( $\alpha_{\text{Inertial}}$ ) regimes as well as the crossover lengths ( $l_c$ ) — for the  $l$ -Cu droplets at the initial radii and temperatures indicated. The number in parenthesis is the “error bar” on the last digit due to the fit.

$R_0$ (Å)	T (K)	$\alpha_{\text{Viscous}}$	$\alpha_{\text{Inertial}}$	$l_c$ (Å)
52	2024	0.92(4)	0.508(2)	30
54	2523	0.95(2)	0.510(2)	34
67	1815	0.64(2)	0.526(1)	35
67	2015	0.95(2)	0.534(1)	46
68	1726	0.93(2)	0.526(1)	33
70	1766	1.36(9)	0.530(1)	41
70	1864	0.83(3)	0.537(1)	37
70	1964	1.05(3)	0.534(1)	38
70	2118	1.14(7)	0.548(1)	38
70	2219	1.02(2)	0.553(1)	42
70	2311	0.77(8)	0.526(1)	24
70	2496	0.67(2)	0.526(2)	38
80	2514	1.03(5)	0.506(3)	51
90	2515	0.96(4)	0.497(7)	48
111	2504	0.77(5)	0.462(4)	54

Tableau 3.II – Same as Table 3.I for the  $l$ -Si droplets.

$R_0$ (Å)	T (K)	$\alpha_{\text{Viscous}}$	$\alpha_{\text{Inertial}}$	$l_c$ (Å)
77	1796	1.06(4)	0.574(1)	48
77	1926	0.95(3)	0.552(1)	51
77	2023	1.03(3)	0.549(1)	46
77	2125	1.07(3)	0.526(1)	46
77	2215	0.97(3)	0.5201(6)	43
77	2327	0.92(4)	0.548(1)	50
77	2423	1.05(3)	0.556(1)	44
77	2525	0.93(5)	0.501(1)	58
80	2530	1.13(4)	0.545(5)	52
90	2518	0.83(7)	0.496(2)	71
121	2510	1.02(9)	0.483(3)	78

### 3.4.1.3 Quasi-2d models

We present in Table 3.V and Fig. 3.5 the results for the quasi-2d systems. As could be expected from the discussion above, we observe in all cases a well-defined tran-

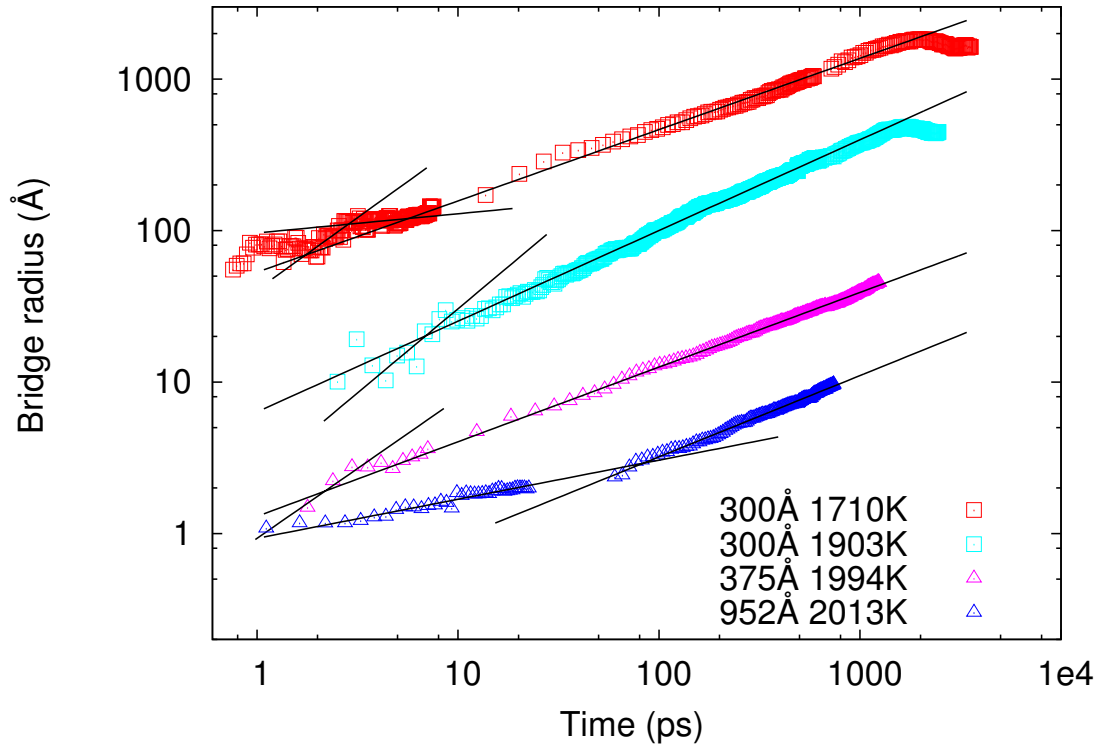


Figure 3.4 – Bridge radius as a function of time for *l*-Cu 2d droplets. For clarity the results have been shifted up and down (except those for 300-Å 1900 K droplets). See table 3.III for a complete list of results.

sition from viscous-dominated to inertial-dominated coalescence, with corresponding exponents of  $1.0 \pm 0.1$  and  $0.54 \pm 0.04$ , in close agreement with the predictions of the linear and quadratic models, respectively. Thus, true 2d systems appear not to exhibit the viscous-force dominated regime and, in effect, a thin, but finite extra dimension seems to be required for it to emerge ; this is certainly the case for nanoscale droplets where the definition of viscosity or viscous forces becomes problematic.

### 3.4.2 Dependence on temperature and initial radius

We examine in more detail here the effect of temperature and initial radius on the coalescence process. In the inertial regime, Eq. 3.2 can be rewritten by introducing the

Tableau 3.III – Power-law exponents for the two regimes as well as measured and calculated crossover lengths for the coalescence of 2d *l*-Cu droplets ; for  $l_c$ , the measured value is obtained by fitting to the data while the calculated value is obtained by fitting to Eqs. 3.4 and 3.7.

$R_0$ (Å)	T (K)	$\alpha_{\text{Viscous}}$	$\alpha_{\text{Inertial}}$	$l_c$ (Å)	
				Meas.	Calc.
300	1710	—	0.487(4)	—	44
300	1903	1.2(2)	0.598(1)	20	44
300	2001	1.1(1)	0.536(1)	35	44
375	1994	0.9(2)	0.500(1)	19	50
430	1994	—	0.511(2)	—	54
491	1884	0.92(8)	0.575(2)	67	58
492	1799	0.8(1)	0.498(1)	48	58
493	1720	0.61(6)	0.556(2)	77	58
496	1992	0.90(5)	0.611(4)	30	58
952	2013	0.26(1)	0.554(2)	145	84
960	1724	0.42(2)	0.599(1)	51	84

Tableau 3.IV – Coordination and binding energy for 2d and 3d *l*-Cu at T~2000 K

Dimension	Ave. Coord.	Binding energy (eV)
2d	5.8	2.3
3d	12	3.0

Tableau 3.V – Same as Table 3.I for the quasi-2d *l*-Cu droplets.

$R_0$ (Å)	T (K)	$\alpha_{\text{Viscous}}$	$\alpha_{\text{Inertial}}$	$l_c$ (Å)
335	2201	0.88(5)	0.539(4)	87
350	2518	1.16(3)	0.485(5)	107
354	2406	0.93(3)	0.550(3)	109
360	2323	1.03(3)	0.588(2)	93

characteristic inertial time,[24]  $\tau_i = \sqrt{\rho R_0^3 / \sigma}$ , as follows :

$$r/R_0 = c(\tau/\tau_i)^{0.5}; \quad (3.10)$$

$\tau_i$  must be calculated for each system since it depends on droplet size and temperature. For the *l*-Cu droplets,  $\tau_i$  varies between 35 ps for 52-Å droplets and 558 ps for 360-Å droplets. For *l*-Si droplets  $\tau_i$  is consistently smaller at equivalent radius — e.g.,  $\tau_i^{\text{Si}} = 40$



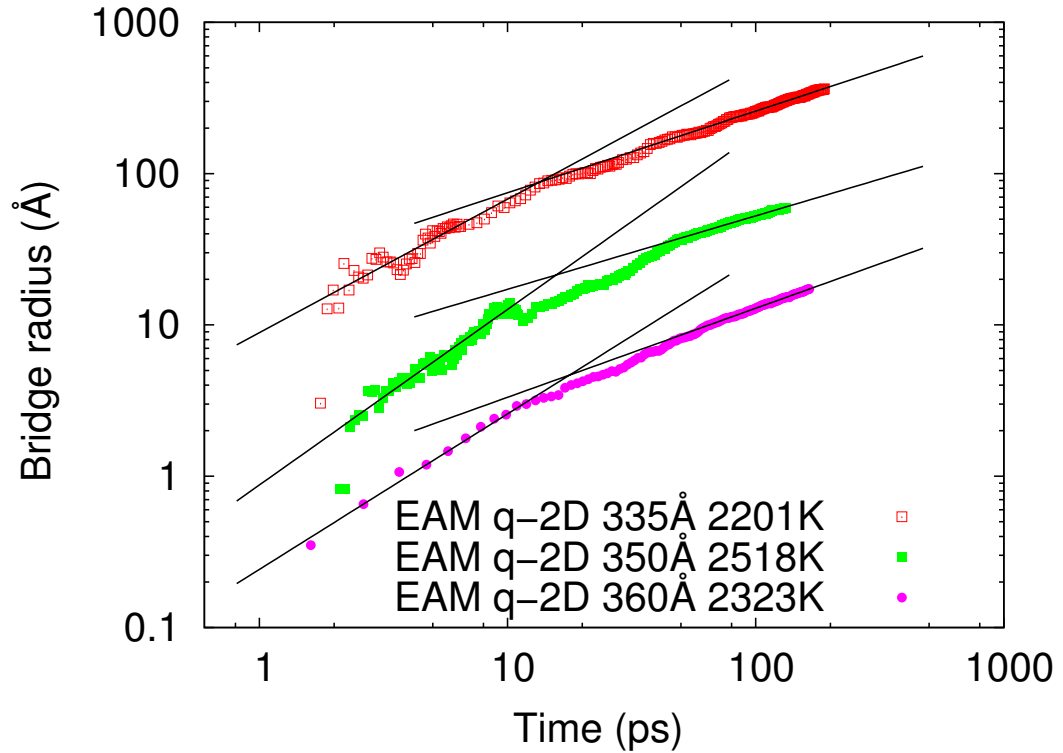


Figure 3.5 – Bridge radius as a function of time for the quasi-2d droplets. The 350-Å and 360-Å curves have been shifted down for clarity.

ps for a 80-Å droplet at 2500K while  $\tau_i^{\text{Cu}} = 59$  ps.

We present in Fig. 3.6a our results for the radius of the coalescence bridge as a function of time for the *l*-Cu droplet simulations reported in Table 3.I; Fig. 3.6b shows the same data after rescaling the time by  $\tau_i$  and the radius by  $R_0$ . The different curves now collapse onto a single one whose slope is  $\sim 0.84 \pm 0.09$ , corresponding to the value of  $c$  in Eq. 3.10. The exact value of this constant is not known : as indicated in Table 3.VI, some experiments indicate that it lies in the range 1.03–1.29 (Refs. 23, 24) while the numerical calculations of Duchemin *et al.* (using a boundary integral method) suggest  $c = 1.62$  irrespective of liquid.[22] The later appears to be inconsistent with the values from both experiment and the present work. One obvious difference is the size regime investigated, given in Table 3.I, much smaller in Duchemin *et al.*. In any case,  $c \sim 1$  and the exact value evidently depends on the type of material, as can be inferred from Table

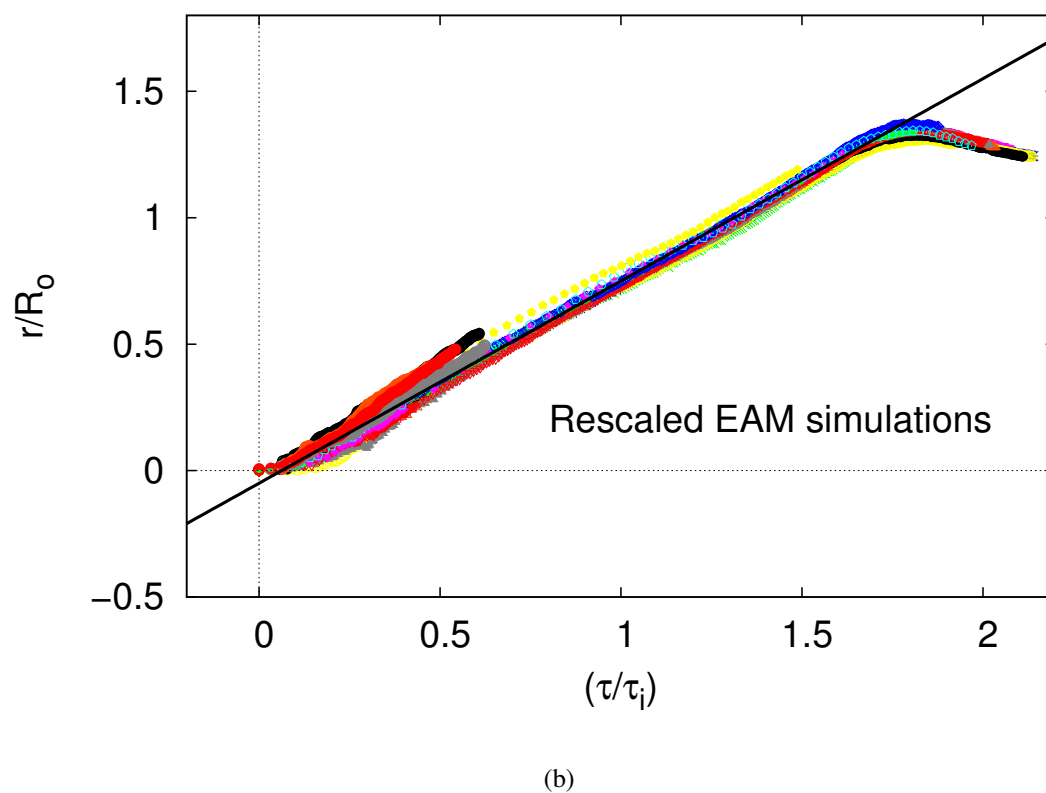
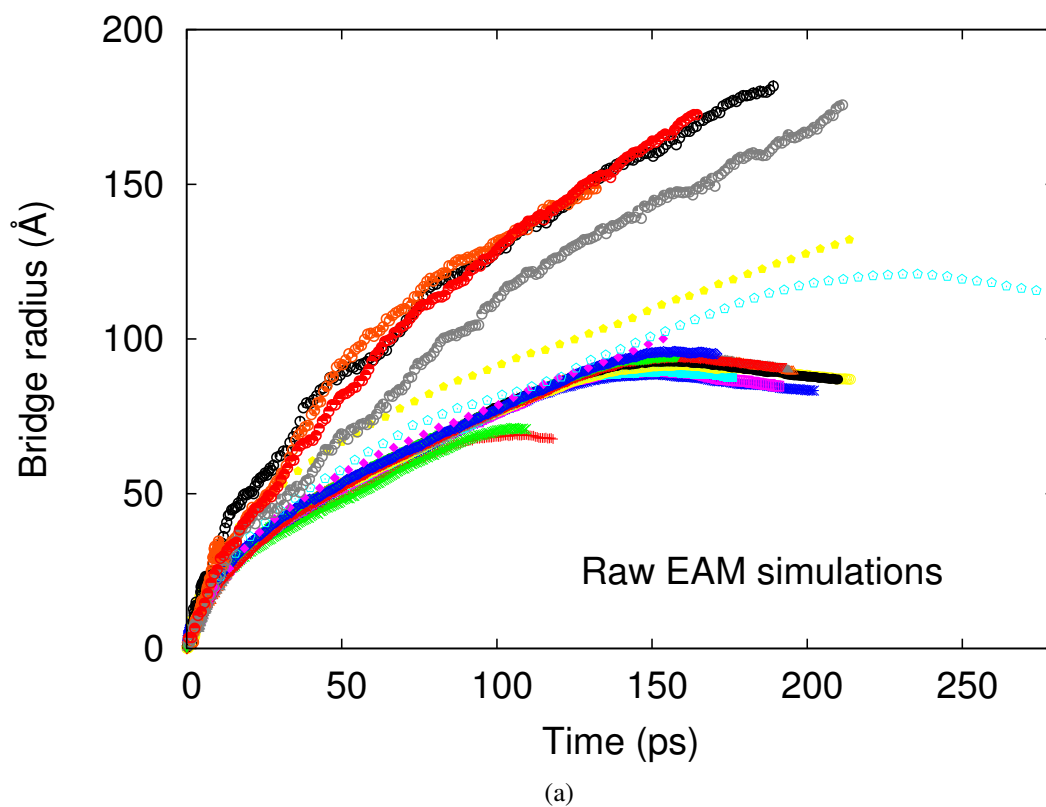


Figure 3.6 – (a) Bridge radius vs. time for the *l*-Cu simulations. (b) Same data, “collapsed”, i.e., time rescaled by  $\tau_i$  and radius rescaled by  $R_0$ .

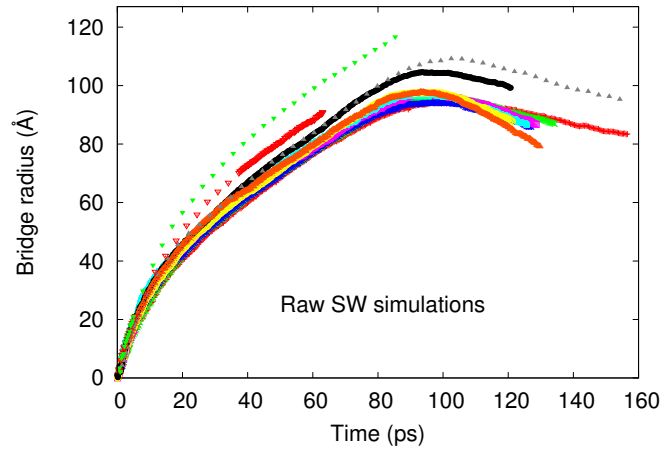
3.VI. This is indeed what we find —  $c_{\text{fit}} = 0.84 \pm 0.09$  for  $l\text{-Cu}$  and  $c = 0.91 \pm 0.05$  for  $l\text{-Si}$ ; we note in passing that larger values of  $\sigma$  seem to be correlated with smaller  $c$ , as observed here.

Tableau 3.VI – Numerical and experimental values of constant  $c$  in Eq. 3.2; also indicated are the surface tension  $\sigma$  and the viscosity  $\eta$ , as well as the maximum size ratio  $r/R_0$  investigated. Liquid types preceded by a \* are experimental measurements.

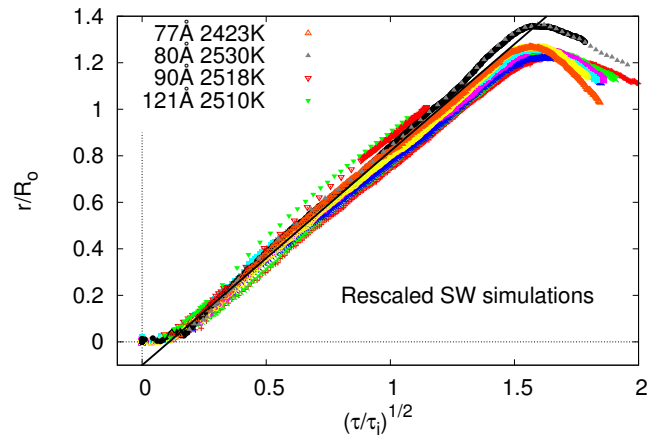
Liquid type	$r/R_0$ (max)	$\sigma$ (mN/m)	$\eta$ (mPas)	$c$
Numerical[22]	0.035	–	–	1.62
*Methanol[24]	0.5	22	0.59	1.29(5)
*Silicon Oil[23]	0.5	20	5	1.24
*Water[23]	0.5	72	1	1.14
*Silicon Oil[23]	0.5	20	20	1.11
*Water[24]	0.5	72	1	1.09(8)
*Water/Glycerin[24]	0.5	67.4	14.1	1.03(7)
$l\text{-Cu}$ (this work)	1.1	$\sim 1000$	$\sim 2$	0.84(9)
$l\text{-Si}$ (this work)	1.1	$\sim 800$	$\sim 0.5$	0.91(5)

The situation is far less clear for  $l\text{-Si}$  as can be appreciated from Fig. 3.7. The rescaling, shown in Fig. 3.7b, is not at all perfect; we note, in particular, that the deviations are more pronounced for droplets with larger initial radius and temperature, which evolve supralinearly, i.e., faster than for smaller/colder droplets. In order to improve — or rather assess — the “universal” character of the data, we introduced a different characteristic inertial “time”  $\tau_{i2} = \tau_i \sqrt{R_0^a T^b}$  and varied  $a$  and  $b$  so as to minimize the deviation in the  $r/R_0$  axis. The best solution was found when  $a = -1.24$  and  $b = -0.77$ . The results are displayed in Fig. 3.7c. [In order to check our procedure, we have performed a corresponding calculation for Cu and found  $a = 0$  and  $b \sim -0.2$  which yields a temperature dependence  $T^{0.05}$ , clearly negligible (and within error) for the temperature range considered here; this result is consistent with the almost perfect fit of Fig. 3.6(b).]

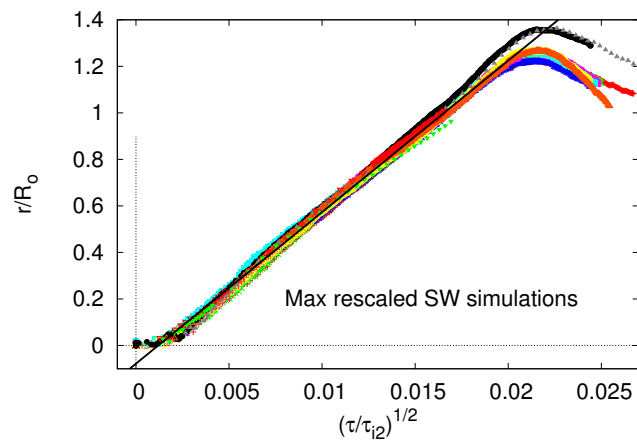
There can be several explanations for the fact that the  $l\text{-Si}$  data does not follow the expected behavior. One possibility is that the coalescence process, especially on such short length scales, is more sensitive to the physical properties and the initial topology of the droplets than assumed in the theoretical models. With this in mind, we can substitute



(a)



(b)



(c)

Figure 3.7 – (a) Bridge radius vs. time for the *l*-Si simulations. (b) Same data, “collapsed”, i.e., time rescaled by  $\tau_i$  and radius rescaled by  $R_0$ ; the slope of the black line is 0.91. (c) Same data, “maximally collapsed” — see text for details.

$\tau_{i2}$  in Eq. 3.10 and expand to yield the following expression for the scaling law :

$$r_{\text{Si}} \sim c \left( \frac{R_0 \sigma}{\rho} \right)^{1/4} \tau^{1/2} (R_0^{0.3} T^{0.2}). \quad (3.11)$$

While this operation is somewhat *ad hoc*, it does demonstrate that materials are not all born equal, i.e., the scaling law does depend on the specifics of the material. In particular, here, we see — and this is coherent with our observations pertaining to Table 3.VI — that *l*-Si droplets are more sensitive to initial physical parameters, notably  $R_0$ , as well as temperature. Thus, the constant  $c$ , far from being universal, is material and temperature dependent, viz.  $c = c(R, T, \sigma, \eta)$ . To pursue on this, we have found that the values of the constants in Table 3.VI could be well described by the *ad hoc* formula we constructed,  $c = 2/(\sigma^{0.13} \eta^{0.06})$  and compared to constant values in Table 3.VII. Evidently, the fit is empirical but does demonstrate the sensitivity of  $c$  to material properties.

Tableau 3.VII – Numerical and experimental values of  $c$  (cf. Table 3.VI) compared to fitted values  $c_{\text{fit}} = 2/(\sigma^{0.13} \eta^{0.06})$  (see text).

Liquid type	$c$	$c_{\text{fit}}$
Methanol[24]	1.29(5)	1.38
Silicon Oil[23]	1.24	1.23
Water[23]	1.14	1.15
Silicon Oil[23]	1.11	1.13
Water[24]	1.09(8)	1.15
Water/Glycerin[24]	1.03(7)	0.98
<i>l</i> -Cu (this work)	0.84(9)	0.78
<i>l</i> -Si (this work)	0.91(5)	0.88

### 3.4.3 Crossover length

The crossover length  $l_c$  is a clear expression of the passage from the viscous regime to the inertial regime. This can be extracted from the coalescence data presented above or calculated using Eqs. 3.4 or 3.7, which both state that  $l_c \propto \sqrt{R_0}$ , with  $R_0$  the initial radius of the droplets. We present in Fig. 3.8 a plot of the simulated  $l_c$  as a function of  $R_0$  for both *l*-Cu and *l*-Si droplets. For *l*-Cu, a fit to the MD data yields an exponent of  $0.57 \pm 0.04$  which is consistent with the models presented above. The value of the slope — the

constant in  $l_c = CR_0^{0.57}$  — is  $8.25 \times 10^{-5}$ ; this can be used to establish the connection with the models summarized in Eqs. 3.4 and 3.7, namely  $C = \eta(\frac{c^2}{c'})\sqrt{1/(\sigma\rho_0)}$  for the “normal” behavior and  $C = \frac{c^2}{c'}\sqrt{d_0}$  for the flattening model, respectively; recall that  $c = 0.84$ .

For the flattening model we find  $c'_{\text{Cu}} = 0.17$ , somewhat smaller than the value given by Case *et al.*,  $c' \approx 1$  (Ref. 18). For the “normal” behavior, now, we have  $c''_{\text{Cu}} = 0.15 - 0.22$  [averaged to  $0.18(2)$ ]. This can be compared to the corresponding value of  $c'' = -\frac{1}{\pi}\ln(\frac{\sigma\tau}{R_0\eta})$  from Eq. 3.3 at the simulated crossover time,  $\tau = \tau_c$ , viz.  $c'' = 0.12 - 0.45$  (average at  $0.22 \pm 0.12$ ), remarkably close to the values from our simulations. We conclude from this that  $l$ -Cu follows the “normal” behavior of early coalescence rather than the flattening behavior. Also, our results indicate that the logarithmic term in  $c''$  is significant (cf. Eq. 3.3) and neglecting it (so that  $c'' \approx 1$ ) is probably not warranted,[19, 20, 23] at least at  $\tau_c$ , noting however that the argument evidently depends on the ratio  $\tau/R_0$ .

A corresponding calculation for  $l$ -Si yields  $l_c \propto R_0^a$ , with  $a = 1.0 \pm 0.3$ , larger than the value of 0.5 provided by the models discussed earlier (Eqs. 3.4 and 3.7), but expected in view of the “unusual” dependence of  $r_{\text{Si}}$  found above, Eq. 3.11. Using the later equation together with Eqs. 3.3 and 3.6 for the viscous regime, we obtain a crossover length of the form (same for normal and flattening models) :

$$l_c = CR_0^{1.1}T^{0.4}. \quad (3.12)$$

This prediction can be assessed by fitting the numerical  $l_c$  data for  $l$ -Si to  $CR_0^aT^b$ , which yields  $a = 0.96$  and  $b = 0.41$ , in remarkable agreement with the values of Eq. 3.12, thus providing evidence for its validity, i.e.,  $l$ -Si does not obey the usual  $R_0^{0.5}T^0 = R_0^{0.5}$  dependence. However, the agreement of the numerical data with the predictions of Eqs. 3.4 and 3.7 indicates that the viscous regime is normal, provided that  $r_{\text{Si}}$  is described by Eq. 3.11. Whether the deformation is quadratic (Eq. 3.4) or flattened (Eq. 3.7) however remains to be determined. We have tried to resolve this issue on the basis of the constants ( $c'$  and  $c''$ ) that we could extract from the MD data and the results are inconclusive. This

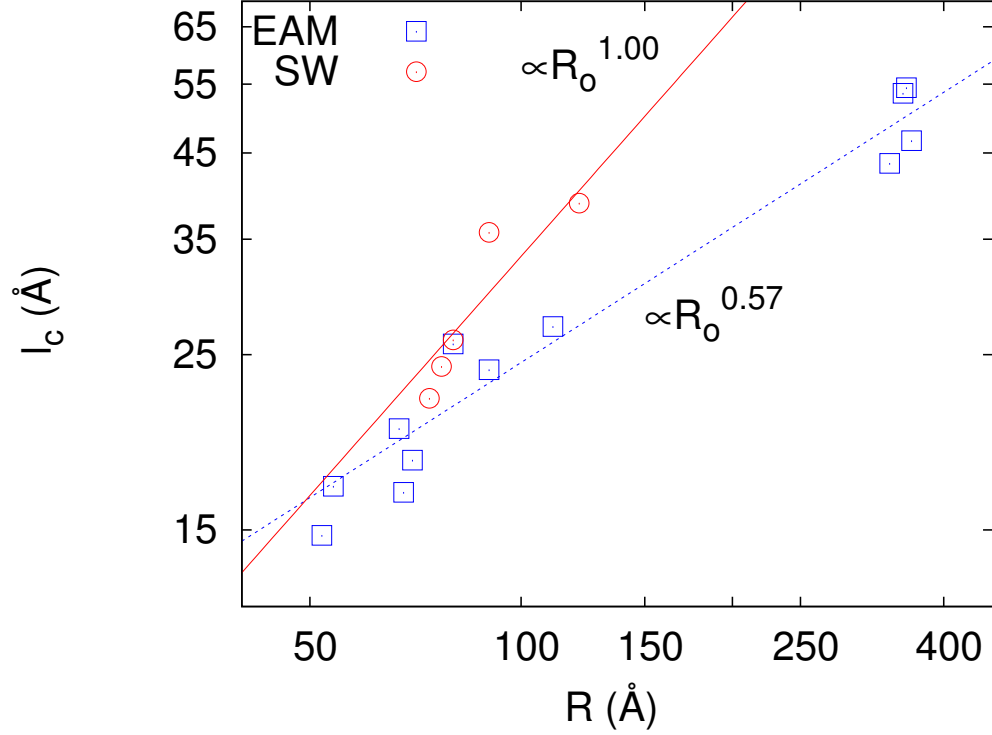


Figure 3.8 – Crossover length as a function of initial droplet radius for the 3d *l*-Cu and *l*-Si models.

may result from a limitation of the theory or a peculiarity of the potential model (SW) ; further investigations are necessary to resolve this point.

### 3.5 Conclusion

Using MD simulations, we have studied the coalescence of nanoscale liquid silicon and liquid copper droplets in 2d, quasi-2d and 3d geometries. We find that the 3d and quasi-2d systems undergo a transition from a viscous regime, where the radius of the bridge  $r_{\text{viscous}} \propto \tau$ , to an inertial regime, where  $r_{\text{inertial}} \propto \tau^{1/2}$ , irrespective of initial droplet size and temperature. In 2d, only the inertial regime is observed ; the lower coordination number and binding energies cause the droplets to be more prone to deformations, thus favoring the inertia-driven behavior.

Our results for *l*-Cu, viz. the time dependence of the bridge radius  $r$  and the crossover

length  $l_c$  between viscous and inertial regimes, are consistent with experiment,[18, 19, 23, 24] as well as the theory of Eggers[14] and Duchemin,[22] more precisely  $l_c^{\text{Cu}} \propto \sqrt{R_0}$ . However, the prefactor affecting the time dependence of the radius in the inertial regime,  $r/R_0 = c(\tau/\tau_i)^{0.5}$ , is smaller than predicted by theory, and in fact sensitive to specific properties of the material, i.e., not universal. Our results, further, suggest that the viscous regime is “normal”, i.e., quadratic deformations as opposed to flattened. The situation is more complex in *l*-Si, where the dependence on initial parameters is stronger; indeed, we have here  $r \propto R_0^{0.5}T^{0.2}$  and  $l_c \propto R_0^1T^{0.5}$  while theory predicts  $r \propto R_0^{0.25}$  and  $l_c \propto R_0^{0.5}$ . Thus, again, these results indicate that the inertial regime constant for the evolution of the bridge radius,  $c$ , is material and temperature dependent,  $c = c(R, T, \sigma, \eta)$ .

The systems we considered — *l*-Cu and *l*-Si — may not be ideal representations of experimental situations, but were chosen because they are prototypical and easily amenable to the large-scale simulations needed to investigate the problem. Irrespective of the specifics of the two materials, our results demonstrate clearly the transition from a viscous-dominated to an inertial-dominated regime. The transition is however not universal in the sense that the parameters describing the two regimes and the crossover between them depends to some level on the properties and the chemistry of the materials involved.

## Acknowledgments

This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to the *Réseau Québécois de Calcul de Haute Performance* (RQCHP) for generous allocations of computer resources.



## CHAPITRE 4

### CONCLUSION

Nous avons plusieurs objectifs dans ce travail : premièrement de vérifier si la dynamique moléculaire est un outil adéquat afin d'étudier les moments initiaux de la coalescence entre deux gouttelettes liquides de même taille et plus précisément s'il est possible d'observer les deux régimes de l'évolution du col de coalescence pour des gouttelettes à faible viscosité comme prévue par la théorie.[14, 22] Par ailleurs, nous voulions donner un peu plus de détails sur le type de déformation que les gouttelettes subissent aux premiers moments de coalescence après leur contact initial.

Nous avons fait l'étude utilisant deux potentiels différents : le modèle de Stillinger-Weber (SW) pour des gouttelettes de silicium en 3d et le modèle *Embedded Atom Method* (EAM) pour des gouttelettes de cuivre en 2d, quasi-2d et 3d. Qualitativement, l'évolution de la coalescence de tous ces systèmes est identique : ils évoluent depuis la formation d'un col de coalescence suivi d'une déformation rapide des deux gouttelettes initiales sans toutefois démontrer un mixage important des atomes de chaque gouttelette. La diffusion inter-gouttelettes des atomes se produit tout de même dû à la nature liquide de nos systèmes mais à une échelle beaucoup moins rapide que la coalescence elle-même. Pour des liquides miscibles, ce phénomène pourrait être plus important si nous avions deux gouttelettes de taille ou liquide différents.

De façon plus quantitative, nous avons étudié l'évolution en temps,  $\tau$ , du rayon du col de coalescence,  $r$ , formé entre les deux gouttelettes pour les deux systèmes de  $l$ -Cu et  $l$ -Si. Indépendamment de la taille et température initiale des gouttelettes, nous observons le régime inertiel de la coalescence comme prévu par Eggers et al.[14], où  $r \propto \tau^{0.5}$  et ce, avec des systèmes en 2d, quasi-2d et 3d. Pour les systèmes en quasi-2d et 3d, nous observons également le régime initial visqueux de la coalescence où l'évolution est linéaire dans le temps ( $r \propto \tau$ ).[14] Cette linéarité n'est pas présente de façon constante pour les système en 2 dimensions ; une coordination et énergie de liaison plus faible des ces systèmes favorisent le régime inertiel du processus.

Finalement, nous démontrons que la coalescence des gouttelettes de  $l$ -Cu est en parfait accord avec les modèles théoriques et que la déformation initiale de ces gouttelettes suit un régime visqueux sans aplatissement local contrairement à ce que suggère la méthode d'observation indirecte de Case.[18] Par contre, ceci n'est pas le cas pour les gouttelettes de  $l$ -Si où nous démontrons que l'évolution de leur coalescence dépend de façon plus significative des paramètres initiaux de nos gouttelettes, soit le rayon initial  $R_0$  et la température  $T$ , en comparaison aux prédictions théoriques et à l'évolution des gouttelettes de  $l$ -Cu. Ces résultats suggèrent que la constante dite universelle  $c = 1.67$  du modèle analytique de Eggers *et al.*[14] devrait en fait être variable en fonction des paramètres physiques de nos gouttelettes :  $c(\sigma, \eta, R_0)$ .

Dans la poursuite de ces travaux, il serait premièrement intéressant de vérifier si nous pouvons retrouver le régime visqueux de la coalescence en simulant des gouttelettes macroscopiques en parfait 2d comme le prévoit le modèle en milieu continu.[14, 21] Dans ce même ordre d'idée, des simulations de gouttelettes ayant un rayon initial beaucoup plus grand, soit de l'ordre du micron ou du millimètre, donneraient potentiellement des résultats plus stables au niveau du calcul du col de coalescence et ainsi qu'une comparaison plus directe avec les expériences. Par contre, de telles simulations seraient rapidement très coûteuses en temps de calculs, approchant la limite de l'utilité et faisabilité de la dynamique moléculaire.

De plus, la simulation des gouttelettes de  $l$ -Si en utilisant un autre potentiel que le SW pourrait confirmer si la différence de l'évolution de la coalescence observée est due à une particularité du potentiel ou si les modèles théoriques sont incomplets. Une autre approche serait de mener une étude de modification des paramètres à trois corps du potentiel SW en se concentrant sur la phase liquide du Si ; le travail ayant déjà été fait pour le silicium amorphe. [54] Puisque la viscosité est issue de la résistance à la déformation du liquide, et donc de la cohésion des atomes à leurs voisins, il serait fort intéressant de vérifier si une telle modification aurait un impact au niveau de l'évolution du col de coalescence et au niveau des différentes dépendances aux paramètres initiaux, soit  $R_0$  et  $T$ . Il serait aussi utile de refaire ces mêmes études avec un nombre élevé de liquides différents et, si possible, simuler des liquides mesurés expérimentalement

(e.g. l'eau et le méthanol), afin d'appuyer notre conclusion qui entrevoit une constante d'évolution du col non-universelle à tous les liquides de faible viscosité. Suivant cela et la construction d'un modèle représentatif des résultats, il faudrait faire une étude de validité de ce modèle et vérifier la limite en viscosité pour laquelle ce modèle reste valide.

Finalement, il serait intéressant d'effectuer la même étude avec des gouttelettes de différentes grandeurs et de différents liquides afin de créer une diffusion d'atomes internes importante (induite par différence d'inertie ou potentiel chimique) et étudier plus en détail le mixage passif induit par coalescence. Cette méthode est utilisée dans de nombreuses expériences microfluidiques et nous avons su démontrer que la dynamique moléculaire serait un excellent outil de travail pour en faire l'étude.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. J. Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat, “Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 2248–2257, Jul 1997.
- [2] R. Ishiguro, F. Graner, E. Rolley, and S. Balibar, “Coalescence of crystalline drops,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 235301, Nov 2004.
- [3] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff, “Long-scale evolution of thin liquid films,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 69, pp. 931–980, Jul 1997.
- [4] Y.-H. Lai, M.-H. Hsu, and J.-T. Yang, “Enhanced mixing of droplets during coalescence on a surface with a wettability gradient,” *Lab Chip*, vol. 10, pp. 3149–3156, 2010.
- [5] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux, and A. Manz, “Micro total analysis systems. 1. introduction, theory, and technology,” *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 12, pp. 2623–2636, 2002.
- [6] G. F. Christopher, J. Bergstein, N. B. End, M. Poon, C. Nguyen, and S. L. Anna, “Coalescence and splitting of confined droplets at microfluidic junctions,” *Lab Chip*, vol. 9, pp. 1102–1109, 2009.
- [7] N. Bremond, A. R. Thiam, and J. Bibette, “Decompressing emulsion droplets favors coalescence,” *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 2, p. 024501, 2008.
- [8] T. Hawa and M. R. Zachariah, “Coalescence kinetics of bare and hydrogen-coated silicon nanoparticles : A molecular dynamics study,” *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 71, no. 16, p. 165434, 2005.
- [9] T. Lee and P. F. Fischer, “Eliminating parasitic currents in the lattice boltzmann equation method for nonideal gases,” *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, vol. 74, no. 4, p. 046709, 2006.

- [10] L. Rayleigh, “The influence of electricity on colliding water drops,” *Proc. R. Soc. London*, vol. 28, pp. 406–409, 1879.
- [11] N. Lockyer, *Nature*. No. v. 19, Macmillan Journals Ltd., 1879.
- [12] O. Reynolds, “On the floating of drops on the surface of water depending only on the purity of the surface,” *Proc. Manchester Literary and Philosophical Society*, vol. 21, pp. 1–2, 1881.
- [13] F. A. Nichols, “Coalescence of two spheres by surface diffusion,” *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 7, pp. 2805–2808, 1966.
- [14] J. Eggers, J. R. Lister, and H. A. Stone, “Coalescence of liquid drops,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 401, no. -1, pp. 293–310, 1999.
- [15] S. Thoroddsen, T. Etoh, and K. Takehara, “High-speed imaging of drops and bubbles,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 40, no. 1, pp. 257–285, 2008.
- [16] A. Menchaca-Rocha, A. Martínez-Dávalos, R. Núñez, S. Popinet, and S. Zaleski, “Coalescence of liquid drops by surface tension,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 046309, Mar 2001.
- [17] S. T. THORODDSEN, K. TAKEHARA, and T. G. ETOH, “The coalescence speed of a pendent and a sessile drop,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 527, pp. 85–114, 2005.
- [18] S. C. Case and S. R. Nagel, “Coalescence in low-viscosity liquids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 084503, Feb 2008.
- [19] J. C. Burton and P. Taborek, “Role of dimensionality and axisymmetry in fluid pinch-off and coalescence,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 224502, May 2007.
- [20] J. D. Paulsen, J. C. Burton, and S. R. Nagel, “Viscous to inertial crossover in liquid drop coalescence,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 114501, Mar 2011.

- [21] R. W. Hopper, "Plane stokes flow driven by capillarity on a free surface," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 213, pp. 349–375, 1990.
- [22] L. Duchemin, J. Eggers, and C. Josserand, "Inviscid coalescence of drops," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 487, no. -1, pp. 167–178, 2003.
- [23] D. G. A. L. Aarts, H. N. W. Lekkerkerker, H. Guo, G. H. Wegdam, and D. Bonn, "Hydrodynamics of droplet coalescence," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 16, p. 164503, 2005.
- [24] M. Wu, T. Cubaud, and C. M. Ho, "Scaling law in liquid drop coalescence driven by surface tension," *Physics of Fluids*, vol. 16, p. L51, 2004.
- [25] J. Koplik, S. Pal, and J. R. Banavar, "Dynamics of nanoscale droplets," *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 021504, Jan 2002.
- [26] T. Hawa and M. Zachariah, "Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles," *Journal of Aerosol Science*, vol. 37, no. 1, pp. 1 – 15, 2006.
- [27] T. Hawa and M. R. Zachariah, "Molecular dynamics study of particle–particle collisions between hydrogen-passivated silicon nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 035417, Jan 2004.
- [28] J. D. Aiken and R. G. Finke, "A review of modern transition-metal nanoclusters : their synthesis, characterization, and applications in catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 145, no. 1-2, pp. 1 – 44, 1999.
- [29] M. Fuentes-Cabrera, B. H. Rhodes, J. D. Fowlkes, A. López-Benzanilla, H. Terrones, M. L. Simpson, and P. D. Rack, "Molecular dynamics study of the dewetting of copper on graphite and graphene : Implications for nanoscale self-assembly," *Phys. Rev. E*, vol. 83, p. 041603, Apr 2011.
- [30] M. J. Konstantinović, B. Minov, Z. Kutnjak, and M. Jagodić, "Low-temperature phase transition of nanoscale copper precipitates in fe-cu alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 140203, Apr 2010.

- [31] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, S. Giorgio, M. Sentis, and W. Marine, “Synthesis and properties of si and ge nanoclusters produced by pulsed laser ablation,” *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 69, pp. S217–S221, 1999.
- [32] L. Wang, H. Tu, S. Zhu, and J. Du, “Formation and optical properties of well-separated si nanoparticles by utilizing a nanocluster source,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 4, p. 045302, 2008.
- [33] H. Zeng, B. Zhao, Y. Tian, M. Tirrell, L. G. Leal, and J. N. Israelachvili, “Transient surface patterns during adhesion and coalescence of thin liquid films,” *Soft Matter*, vol. 3, no. 1, pp. 88–93, 2007.
- [34] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [35] W. D. Luedtke and U. Landman, “Preparation and melting of amorphous silicon by molecular-dynamics simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 4656–4663, Mar 1988.
- [36] A. V. Anilkumar, C. P. Lee, and T. G. Wang, “Surface-tension-induced mixing following coalescence of initially stationary drops,” *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, vol. 3, no. 11, pp. 2587–2591, 1991.
- [37] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 3 ed., September 2007.
- [38] S. C. Case, “Coalescence of low-viscosity fluids in air,” *Phys. Rev. E*, vol. 79, p. 026307, Feb 2009.
- [39] Z. Zhou, S. Mukherjee, and W.-K. Rhim, “Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 257, no. 3-4, pp. 350 – 358, 2003.

- [40] Y. Sato, Y. Kameda, T. Nagasawa, T. Sakamoto, S. Moriguchi, T. Yamamura, and Y. Waseda, “Viscosity of molten silicon and the factors affecting measurement,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 249, no. 3-4, pp. 404 – 415, 2003.
- [41] G. Joseph, *Copper : Its Trade, Manufacture, Use and Environmental Status*. ASM International, 1999.
- [42] H. P. Wang, B. C. Luo, and B. Wei, “Molecular dynamics calculation of thermo-physical properties for a highly reactive liquid,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 041204, Oct 2008.
- [43] H. Aryafar and H. P. Kavehpour, “Hydrodynamic instabilities of viscous coalescing droplets,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 037302, Sep 2008.
- [44] H. Aryafar and H. Kavehpour, “Drop coalescence through planar surfaces,” *Physics of Fluids*, vol. 18, p. 072105, 2006.
- [45] H. Fujii, T. Matsumoto, S. Izutani, S. Kiguchi, and K. Nogi, “Surface tension of molten silicon measured by microgravity oscillating drop method and improved sessile drop method,” *Acta Materialia*, vol. 54, no. 5, pp. 1221 – 1225, 2006.
- [46] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 1285–1288, Apr 1983.
- [47] D. Belashchenko and Y. Zhuravlev, “Application of the embedded-atom method to liquid copper,” *Inorganic Materials*, vol. 44, pp. 939–945, 2008.
- [48] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, “Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 7983–7991, Jun 1986.
- [49] B. Sadigh and G. Grimvall, “Molecular-dynamics study of thermodynamical properties of liquid copper,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 15742–15746, Dec 1996.



- [50] H. Pang, Q. Pan, and P. H. Song, “Molecular dynamics study of two-dimensional melting transition in copper via the embedded atom method,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 064109, Aug 2007.
- [51] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 5262–5271, Apr 1985.
- [52] C. Krzeminski, Q. Brulin, V. Cuny, E. Lecat, E. Lampin, and F. Cleri, “Molecular dynamics simulation of the recrystallization of amorphous si layers : Comprehensive study of the dependence of the recrystallization velocity on the interatomic potential,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 12, p. 123506, 2007.
- [53] J. Q. Broughton and X. P. Li, “Phase diagram of silicon by molecular dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 9120–9127, Jun 1987.
- [54] R. Vink, G. Barkema, W. van der Weg, and N. Mousseau, “Fitting the stillinger-weber potential to amorphous silicon,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 282, no. 2-3, pp. 248 – 255, 2001.
- [55] P. Ganesh and M. Widom, “Signature of nearly icosahedral structures in liquid and supercooled liquid copper,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 134205, Oct 2006.
- [56] I. Štich, R. Car, and M. Parrinello, “Structural, bonding, dynamical, and electronic properties of liquid silicon : An ab initio molecular-dynamics study,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 4262–4274, Sep 1991.
- [57] C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, “Tight-binding molecular-dynamics study of liquid si,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 12227–12232, Jun 1992.
- [58] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The theory of rate processes : the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. McGraw-Hill, 1941.
- [59] K. Kakimoto, “Molecular dynamics simulation of mass transfer in molten silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 8, pp. 4122–4124, 1995.

- [60] X. Han, M. Chen, and Y. Li, “Transport properties of undercooled liquid copper : A molecular dynamics study,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 29, pp. 1408–1421, 2008. 10.1007/s10765-008-0489-7.
- [61] T. Matsumoto, H. Fujii, T. Ueda, M. Kamai, and K. Nogi, “Measurement of surface tension of molten copper using the free-fall oscillating drop method,” *Measurement Science and Technology*, vol. 16, no. 2, p. 432, 2005.

## Annexe I

### Paramètres des potentiels EAM et SW

Tableau I.I – Paramètres du potentiel EAM [48]

Numéro atomique		29
Masse	(g/mol)	63.550
Constante de réseau	(Å)	3.6150
Type de réseau		FCC
Rayon de coupure	$r_c$ (Å)	4.95

Tableau I.II – Paramètres du potentiel SW [51]

Unité d'énergie	$\varepsilon$ (eV)	2.1683
Unité de distance	$\sigma$ (Å)	2.0951
Coupure	$a$	1.80
3 corps	$\lambda$	21.0
3 corps	$\gamma$	1.20
3 corps	$\cos\theta_0$	-0.333333333333
2 corps	$A$	7.049556277
2 corps	$B$	0.6022245584
2 corps	$p$	4.0
2 corps	$q$	0.0
Rayon de coupure	$r_c$ (Å)	$a\sigma$

## Annexe II

### Caractérisation des gouttelettes

Nous rapportons, en Fig. II.1, les résultats du calcul de la fonction de distribution radiale (FDR) pour le silicium liquide en 3d (potentiel SW) et le cuivre liquide en 2 et 3d (potentiel EAM). Les courbes de FDR des trois modèles sont très représentatives des

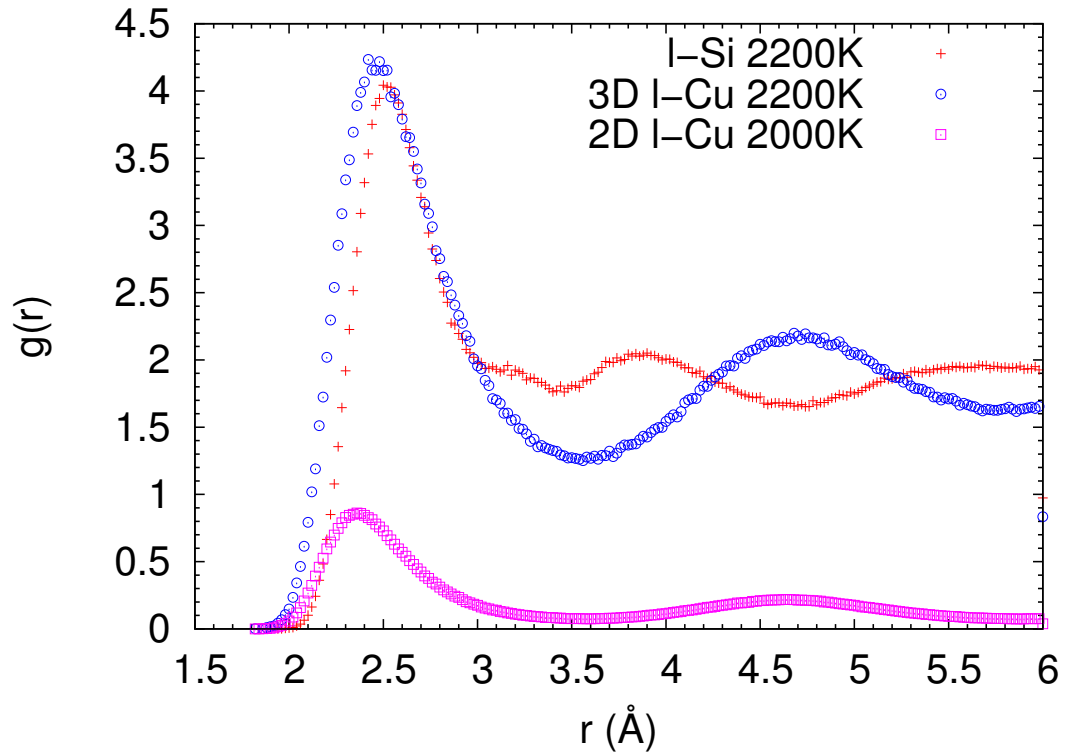


Figure II.1 – Fonction de distribution radiale  $g(r)$  du  $l$ -Cu en 2 et 3 dimension et du  $l$ -Si pour des températures spécifiques.

phases liquides de chaque simulation. De plus, en Fig. II.2, nous présentons les résultats des calculs de distribution angulaire pour nos deux modèles en trois dimensions en utilisant le premier minimum de FDR comme distance de premiers voisins. Ces résultats sont typiques d'une phase liquide et sont en accord avec les calculs *ab initio* de Ganesh et Widom[55] qui observent un pic à  $56^\circ$  et à  $110^\circ$  pour le  $l$ -Cu et les calculs *ab initio* de Parrinello *et al.*[56] pour le  $l$ -Si qui obtiennent des pics à  $60^\circ$  et  $90^\circ$ , de même que l'étude

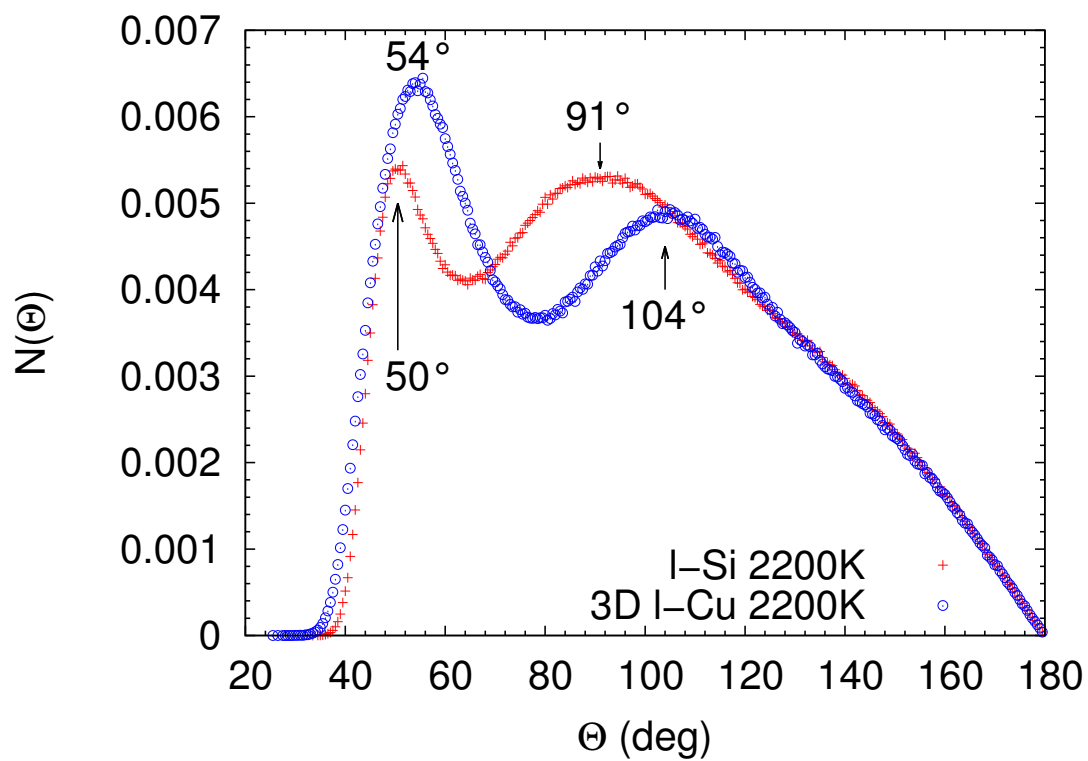


Figure II.2 – Distribution des angles de liaison pour le  $l$ -Si et le  $l$ -Cu en 3d

*tight-binding* avec du  $l$ -Si effectuée par le groupe de Wang *et al.*[57] qui retrouvent ces deux pics  $N(\theta)_{Si}$  à  $60^\circ$  et  $100^\circ$ .

## Annexe III

### Calcul du rayon du col de coalescence

Afin de pouvoir étudier l'évolution de la coalescence de nos gouttelettes, nous avons développé une méthode simple et universelle pour calculer le rayon du col de coalescence.

#### Deux dimensions

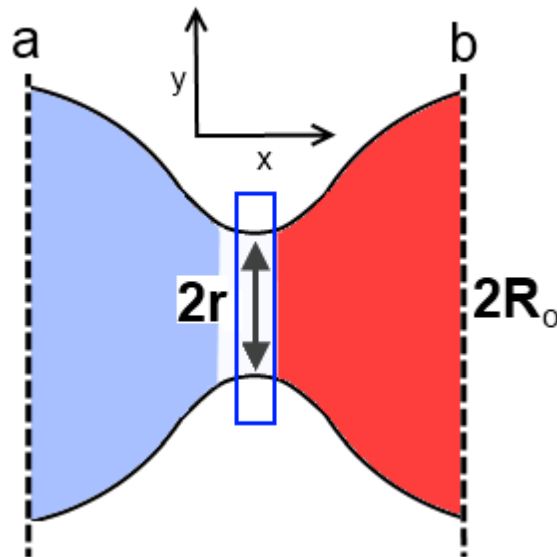


Figure III.1 – Calcul du rayon du col de coalescence lorsque  $r < R_o$ . Les valeurs  $a$  et  $b$  sont les maximas en  $y$  de nos gouttelettes et sont recalculées à chaque itération.

Pour les systèmes en deux dimensions, nous balayons la hauteur " $y$ " à partir des deux extrémités " $x$ " des gouttelettes (voir Fig. III.1). À partir de cela nous calculons les positions en  $x$ , soit  $a$  et  $b$ , où le diamètre est le plus grand : initialement ils se trouveront au centre des deux gouttes. Nous balayons ensuite entre ces deux points  $a$  et  $b$  et nous trouvons la position d'atome en " $y$ " la plus grande et la plus petite afin de pouvoir "dessiner" notre surface. Nous ajustons le lissage de la surface en modifiant la largeur " $x$ " du rectangle de balayage (rectangle dans Fig. III.1) ainsi qu'en moyennant sur un certain

nombre d'atomes.

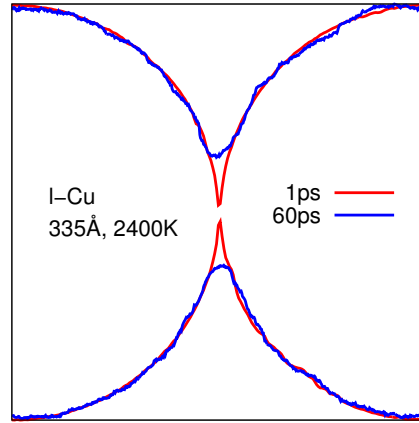


Figure III.2 – Exemple de surface avec des gouttelettes de *l*-Cu à 1 ps et 60 ps après le début de la coalescence

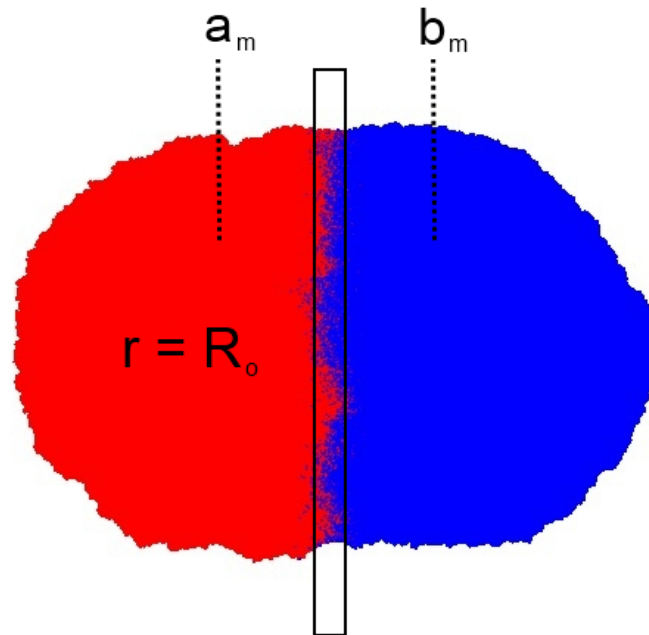


Figure III.3 – Coalescence de nanogouttelettes de *l*-Cu d'un rayon initial de 300 Å et température de 1700 K. Les atomes de la gouttelette de droite sont bleus et ceux de la gouttelette de gauche sont rouges, la différence de couleur au centre est simplement le mixage des deux gouttelettes. Nous sommes à  $\tau = 1$  ns et  $r = R_o$ .  $a_m$  et  $b_m$  sont fixes et représentent la moyenne des maximas  $a$  et  $b$  calculés à la Fig. III.1

Suivant cette méthode nous retraçons la surface "x-y" de nos gouttelettes et la distance en "y" la plus petite entre les deux surfaces sera le col de coalescence. En Fig. III.2 nous donnons un exemple de résultat pour deux temps de coalescence différents. Cette méthode est modifiée seulement lorsque le rayon du col,  $r$ , atteint la grandeur du rayon initial des gouttelettes ( $R_o$ ) et que les gouttelettes forment alors un cylindre (voir Fig. III.3). À cet instant, les points  $a$  et  $b$  sont fixés à la moyenne en temps positions antérieures et le col se calcule comme étant le *maximum* trouvé entre ces points  $a_m$  et  $b_m$  (voir Fig. III.3). Ce changement permet de suivre l'évolution topologique de la nouvelle, plus grande, gouttelette formée qui prendra de l'expansion dans les axes perpendiculaires à la direction du mouvement de coalescence, avant de finalement reprendre une forme sphérique.

### Trois dimensions

Pour les systèmes en 3 dimensions, les mêmes étapes qu'en 2d sont utilisées mais seulement sur les atomes dans un plan  $x-y$  d'épaisseur  $p$  centré à  $z = 0$ . Nous montrons en Fig. III.4 ce plan vu dans l'axe  $x-y$  et en Fig III.5 ce même plan  $x-y$  mais vu latéralement.

Une fois la surface calculée, nous effectuons une rotation du plan suivant un angle  $\theta$  autour de l'axe "x" (Fig. III.5(b)) et reprenons le calcul des surfaces .

Le calcul de l'épaisseur  $p$  varie en fonction du rayon initial des gouttelettes,  $R_o$ , et de l'angle de rotation utilisé. Elle est calculée de manière à diminuer l'effet des atomes évaporés, donc loin des gouttelettes, sur le calcul des surfaces. Sans cela, ces atomes seraient toujours inclus dans une méthode avec  $p$  infini. Pour son calcul, nous savons que la longueur de la corde à l'intérieur d'un angle de rotation  $\theta$  est  $a = 2R\sin(\theta/2)$  (voir Fig. III.6). Puisque  $\theta$  et  $R$  sont petits, nous pouvons approximer la corde par son arc de cercle soit  $a \sim S = R\theta$ . Finalement nous divisons par deux puisque nous utilisons  $\pm p$  de chaque coté du plan, soit  $p = a/2 = R\theta/2$ .

Pour un exemple d'ordre de grandeur, nous avons utilisé  $\theta = 10^\circ \sim 0.17$  rad pour nos calculs (donc 18 images différentes par simulation 3d) ; alors pour des gouttelettes



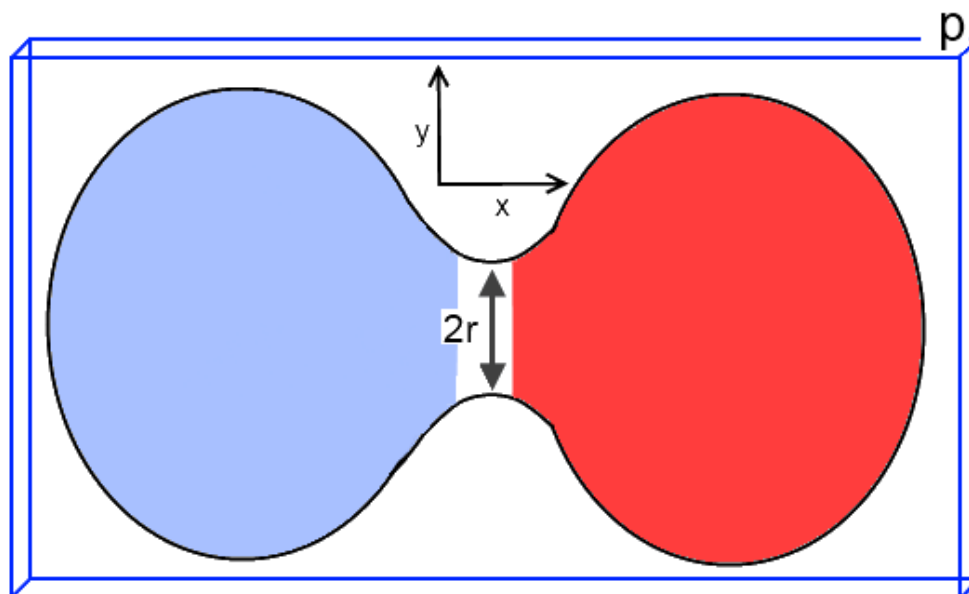


Figure III.4 – Plan de profondeur  $p$  dans l'axe  $x$ - $z$ .

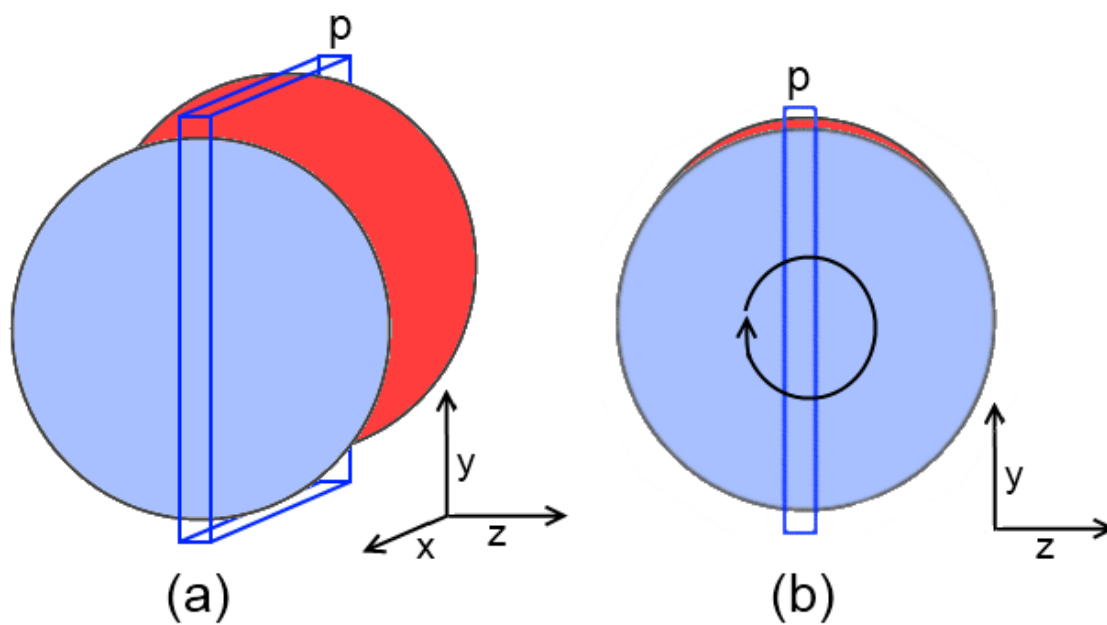


Figure III.5 – (a) Vu latéral du plan de profondeur  $p$  (b) Rotation du plan pour faire la statistique sur toutes les images en 3d.

de  $70 \text{ \AA}$  nous avons  $p = 6.1 \text{ \AA}$ . Suivant ces rotations, nous calculons la moyenne de la surface de notre col de coalescence pour les images 3d et pouvons alors en suivre son

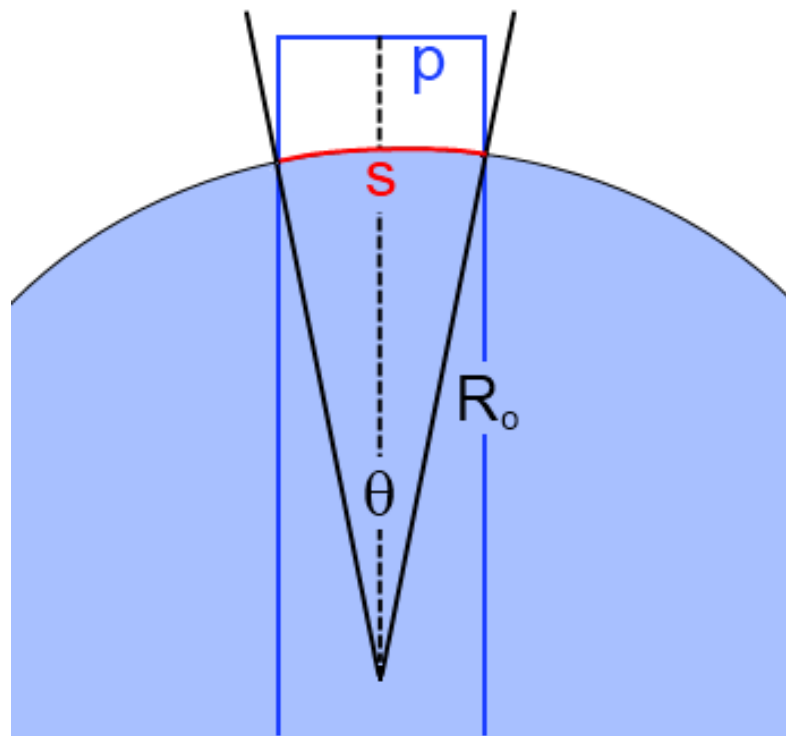


Figure III.6 – Schéma du calcul d'angle de rotation pour le plan de profondeur  $p$  utilisé lors de la moyenne du rayon du col de coalescence en 3 dimensions.

évolution.

## Annexe IV

### Paramètres physiques et caractéristiques du *l*-Si et *l*-Cu

Nous présentons ici les différents calculs de paramètres reliés aux gouttelettes de cuivre et silicium. Il est important de noter que la tension de surface  $\sigma$ , la viscosité  $\eta$  et la densité  $\rho$  de nos liquides vont évoluer en fonction du type de gouttelette (*l*-Cu et *l*-Si) et de leur température initiale. Wang *et al.*[42] on calculé la tension de surface pour le *l*-Si avec le potentiel SW :

$$\sigma_{Si} = 0.853 - 1.13e - 4 * (T - 1691)[Nm^{-1}]. \quad (IV.1)$$

Il est important d'utiliser cette relation puisque la tension de surface du SW diffère de celle trouvée expérimentalement.[39] Nous avons ensuite calculé la viscosité du *l*-Si simulé en utilisant sa relation avec la diffusion de type Arrhenius,[58, 59]

$$\eta_{Si} = \frac{k_B T}{6\pi a D_{Si}} [Pa.s], \quad (IV.2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $a$  la distance d'équilibre atomique (ici 2.52Å pour le *l*-Si) et  $D$  la diffusion donnée par Wang pour le *l*-Si :[42]

$$D_{Si} = 1.57 \times 10^{-7} e^{\frac{-43201}{RT}} [m^2 s^{-1}], \quad (IV.3)$$

avec  $R = 8.314$ .

Pour le cuivre, Han *et al.*[60] ont calculé la viscosité du *l*-Cu avec le potentiel EAM

$$\eta_{Cu} = 0.5416 \times 10^{-3} e^{\frac{2624.62}{T}} [Pa.s] \quad (IV.4)$$

et nous avons utilisé la tension de surface donnée expérimentalement par Matsumoto *et al.*,[61] soit :

$$\sigma_{Cu} = 1257 - 0.20(T - 1356)[mNm^{-1}]. \quad (IV.5)$$